

# **Neuartige Photoschalter auf der Basis von Spiroacridanen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium**

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

**M. Sc. Chem. Alina Raskosova**

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. J.-H. Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Stefan Hecht

Gutachter: 1. Prof. Dr. H.-Werner Abraham  
2. Prof. Dr. Stefan Hecht

Tag der mündlichen Prüfung: 10.Juli 2014

## Kurzzusammenfassung

Zum ersten Mal wurden neuartige photoaktive heterocyclische Spiroacridane synthetisiert und deren photochemische Ringöffnungsreaktion, die zur Bildung bipolarer Acridiniumverbindungen führt, untersucht. Die Zwitterione reagierten ihrerseits thermisch zu den ursprünglichen Spiroacridanen zurück. Die Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs wurde jedoch durch eine Nebenreaktion zum 9-H-9-aryl-acridan mit einer Aldehydfunktion im Seitenarm begrenzt. Diese unerwünschte Reaktion konnte durch die Substitution der Protonen der Methylengruppe am Sauerstoff durch Methylgruppen unterbunden werden. Jetzt funktioniert das reversible photochrome System. Je nach der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Größe des Ringes, liegen die Lebensdauer der Zwitterionen im Millisekunden- bis Sekundenbereich. Der Schaltvorgang konnte auch chemisch durch die abwechselnde Zugabe einer Säure und einer Base realisiert werden. Des Weiteren wurde die Spiroacridan-Einheit zu den molekularen Achsen ausgebaut, um ein Rotaxan mit dem Makrocyclus Cyclobis(paraquat-p-phenyl) herzustellen. Der Makrocyclus pendelt zwischen der Alkoxy-phenyl-Ausweichstation und der Spiroacridan-Station, hält sich aber wegen der sterischen Hinderung durch die im Pyranring des Spiroacridans anwesenden Methylgruppen hauptsächlich auf der ersten Station auf. Das Spiroacridan innerhalb des Rotaxans wurde photochemisch unter Bildung der bipolaren Acridiniumstation geöffnet. Gemäß MM2-Berechnungen befindet sich der Makrocyclus bevorzugt auf dem gebildeten Zwitterion wegen der Anziehung zwischen dem negativ geladenen Alkoxid-Seitenarm der 9-Aryl-acridinium-Einheit und dem tetrakationischen Ring. Die Translation des Makrocyclus kann auch durch die Zugabe von Säure oder Base kontrolliert werden.

## Schlagwörter:

Spiroacridane, zwitterionische Acridiniumverbindungen, molekulare Photoschalter, Zweistationenrotaxane

## Abstract

For the first time we synthesized novel photoactive heterocyclic spiro-acridanes and studied their photochemical ring opening that leads to bipolar acridinium compounds; these, in turn, could thermally react to return to the spiro-acridane moiety. However, a side reaction via the photoexcited state resulted in 9-H-9-aryl-acridanes with an aldehyde side arm. This undesired reaction could be avoided by substituting the hydrogen atoms neighbouring the oxygen atom by methyl groups. With this enhancement a reversible photochromic system works. Depending on the solvent and the ring size, the lifetime of the zwitterions is in the range of milliseconds to seconds. The switching cycle could also be realized by the alternating addition of acid and base. The spiro-acridane unit was introduced into a molecular axle in order to construct a rotaxane using the wheel of cyclobis(paraquat-p-phenylene). The wheel shuttles between an alkoxy-phenyl-unit as evasive recognition station and the spiro-acridane station; but resides mainly on the first station because of the steric interference with the methyl groups present in the pyrane ring of the spiro-acridane. The spiro-acridane within the rotaxane was photochemically opened to give a rotaxane with a bipolar acridinium station. Calculations (MM2-level) suggest that the ring resides on the zwitterions due to the attraction between the negatively charged side-arm of the 9-aryl-acridinium unit and the positive charges of the wheel. The movement of the ring component can also be controlled by acid and base addition.

## Keywords:

Spiroacridanes, zwitterionic acridinium compounds, molecular photoswitch, two-station rotaxanes

„Ideen sind das einzig wahrhaft Bleibende im Leben“

Alexander von Humboldt

„Wenn das Leben keine Vision hat, nach der man strebt,  
nach der man sich sehnt, die man verwirklichen möchte,  
dann gibt es auch kein Motiv, sich anzustrengen...“

Erich Fromm

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische und Bioorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-W. Abraham in der Zeit von Juli 2006 bis April 2010 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-W. Abraham für die anregende Themenstellung, wissenschaftliche Betreuung meiner Doktorarbeit, seine Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für seine zahlreichen wertvollen Hinweise und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Börner danke ich sehr für die Möglichkeit, die Forschungslabore und Equipment des Arbeitskreises weiterhin im Zeitraum September – April 2010 zu benutzen und somit diese Arbeit zu beenden.

Meinen Kollegen danke ich für das nette Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft, durch die sie alle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich:

- Chem.-Ing. Sabine Jacob für die gute Zusammenarbeit und Bereitstellung wichtiger Synthesebausteine wie Cyclobis(N,N'-paraquat-p-phenylene),
- Herrn Dr. A. Wlosnewski, der das Labor mit mir teilte, Frau Dr. A. Vetter, Frau Chem.-Ing. Karin Buck, Herrn Dr. Lutz Grubert für wissenschaftliche Diskussionen,
- den Forschungspraktikanten Zhanna Svatko und Dennis Fiedler für ihren Beitrag zu dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Reinhard Stößer für die Aufnahme der ESR-Spektren,
- Herrn Alfred Jacobi vom Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Durchführung der Blitzlichtphotolysen an den Spiroacridanen,
- dem Netzwerkadministrator Herrn Bernd Böttcher für ständige Hilfestellung auf dem Gebiet EDV,
- meiner Familie und meinen Freunden,
- meinem lieben Freund Wladimir für seine ununterbrochene Unterstützung.

Weiterhin möchte ich mich bei den analytischen Abteilungen der Humboldt-Universität bedanken. Besonders danke ich Herrn Dipl.-Ing. W.-D. Bloedorn von der NMR-Abteilung für die engagierte und geduldige Arbeit, Frau Angelika Woyda für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Ursula Kätel für die Anfertigung der Elementaranalysen.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	8
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Photochrome Verbindungen.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2 Die wichtigsten Reaktionstypen und Verbindungsklassen.....</b>	<b>13</b>
<b>2 Ziel der vorliegenden Arbeit.....</b>	<b>19</b>
<b>3 Nomenklatur der Spiroacridane.....</b>	<b>20</b>
<b>4 Synthesedesign und photochemische Eigenschaften der photoschaltbaren Spiroacridane.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 9-Phenylsubstituierte Acridane: Retrosynthetische Überlegungen.....</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Metallorganische Eintopfsynthese der unsubstituierten Spiroacridane.....</b>	<b>31</b>
4.2.1 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]und 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman]: Synthesen, Strukturen und Eigenschaften.....	31
4.2.2 Versuche zur Herstellung von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepan].....	41
<b>4.3 Photochemie der unsubstituierten Spiroacridane.....</b>	<b>42</b>
4.3.1 Photoschaltbarkeit der unsubstituierten Spiroacridane.....	42
4.3.2 Begrenzte Reversibilität der Photoheterolyse.....	46
4.3.3 Das Nebenprodukt der Photoreaktion.....	50
4.3.4 Zusammenfassung.....	52
<b>4.4 Untersuchungen an dem 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman].....</b>	<b>52</b>
4.4.1 Das methoxysubstituierte Spiroacridan: Synthese und Eigenschaften.....	52
4.4.2 Photochemie des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans].....	56
<b>4.5 Dimethylsubstituierte Spiroacridane als optimierte Photoschalter.....</b>	<b>59</b>
4.5.1 Syntheseroute und Struktureigenschaften.....	59
4.5.2 Verbesserte Reversibilität der Photoheterolyse.....	62
4.5.3 Zusammenfassung.....	67

<b>4.6 Oxidative Aminoarylierung mit S zur Herstellung des Spirodihydrofurans mit Aminofunktion</b>	<b>68</b>
4.6.1 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]: Synthese und Eigenschaften	68
4.6.2 Photochemie des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]	71
<b>4.7 Oxidative Aminoarylierung mit O<sub>2</sub> zur Herstellung der dimethylsubstituierten Spiroacridanen mit Aminofunktion</b>	<b>72</b>
4.7.1 Versuche zur Herstellung von 5'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]	72
4.7.2 Synthese des 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans]	74
4.7.3 Versuche zur Herstellung von 7'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepan]	76
<b>4.8 Zusammenfassung</b>	<b>78</b>
<b>5 Entwicklung und photochemische Untersuchungen der Rotaxane mit eingebauten Spiroacridan- und Acridiniumeinheiten</b>	<b>82</b>
<b>5.1 Rotaxansynthesen durch Acylierung mit Adamantoylchlorid</b>	<b>84</b>
5.1.1 Herstellung der Spiroacridan- und Acridiniumfäden ohne Ausweichstation	84
5.1.2 Photochemie des Einstation-Spirodihydropyranfadens	89
5.1.3 Versuche zur Synthese eines Einstationrotaxans	91
5.1.4 Herstellung und Photochemie des Zweistationen-Spirodihydropyranfadens	93
5.1.5 Synthese eines Zweistationenrotaxans und Bestimmung seiner Co-Konformationen	96
5.1.6 Photochemie des Zweistationenrotaxans	104
<b>5.2 Versuche zu Rotaxansynthesen durch Click-Reaktion</b>	<b>106</b>
5.2.1 Synthese des Spirodihydropyranhalbfadens mit terminaler Alkylgruppe	106
5.2.2 Synthesen der Halbfadenmoleküle mit Tritylphenoxystopper und Azidgruppe	107
5.2.3 Synthese des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens)	108

5.2.4 Versuche zu Rotaxansynthesen durch Click-Reaktion unter Anwendung des Cyclobis(paraquat-p-phenylens) und des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens) .....	110
5.3 Zusammenfassung .....	114
6 Ausblick .....	115
7 Experimenteller Teil .....	119
7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen .....	119
7.2 Synthesen der photoschaltbaren Spiroacridane und deren Vorstufen .....	123
7.3 Herstellung der H-Acridane .....	151
7.4 Synthesen der Halbfadenmoleküle mit Acridan- und Acridiniumeinheiten .....	153
7.5 Rotaxansynthesen durch Acylierung mit Adamantoylchlorid .....	175
7.6 Synthesen der Halbfadenmoleküle mit Tritylphenoxystopper .....	184
7.7 Synthese des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens) .....	190
7.8 Rotaxansynthesen durch Click-Reaktion .....	192
8 Literaturverzeichnis .....	199
9 Anhang .....	206
9.1 Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse .....	206
9.1.1 Kristallstrukturanalyse des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] .....	206

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AK	Abeitskreis
APT	Attached proton test (Alternative zu DEPT)
Ar	Argon
ber.	berechnet
Bu	Butyl
BuOH	Butanol
bzw.	beziehungsweise
c	Stoffmengenkonzentration, mol/l
ca.	circa
COSY	Correlated Spectroscopy (zweidimensionale homo- ( <i>HH</i> ) oder heteronucleare ( <i>CH</i> ) Korrelation chemischer Verschiebungen über die Spin-Spin-Kopplung)
CT	Charge Transfer
Cy	Cyclohexan
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer (NMR)
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\Delta$	thermische Energie
$\epsilon$	Absorptions- oder Extinktionskoeffizient
EI	Elektronenstoßionisation (Electron Impact Ionisation)
eq	Äquivalent



ESI	Elektrospray Ionisation (Electrospray Ionisation)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
gef.	gefunden
h	Stunden
Hal	Halogen/-id
Hex	Hexan
Hz	Hertz
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie
h $\nu$	Photonische Energie
i-PrOH	Isopropylalkohol, 2-Propanol
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante
KOH	Kaliumhydroxid
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
M <sup>+</sup>	Molekülkation
mbar	millibar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylolithium
MeI	Methyliodid
MeOH	Methanol

mg	milligramm
MHz	Megahertz
mmol	millimol
MS	Massenspektroskopie
ms	millisekunde
MTBE	Methyltertiärbutylether
m/z	Masse/Ladung
NaH	Natriumhydrid
NaN <sub>3</sub>	Natriumazid
NaOEt	Natriumethoxid (Natriumethylat, Natriumethanolat)
NaOH	Natriumhydroxid
n-BuLi	n- Butyllithium
NH <sub>4</sub> Cl	Ammonium-Chlorid
NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	Ammonium-Hexafluorophosphat
nm	Nanometer
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NSI	Nanospray Ionisation
o. g.	oben genannt
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
ps	pikosekunde
R	organischer Rest
RF	Rückfluss
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
ROESY	Rotating frame NOESY (NOE spectroscopy)
R <sub>t</sub>	Retentionszeit

RT	Raumtemperatur (25 °C)
s.	siehe
s. a.	siehe auch
SiO <sub>2</sub>	Silicium-Oxid (Kieselgel)
Tab.	Tabelle
<i>tert</i>	tertiär
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoroessigsäure
TFE	Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
tr.	trocken
Ts	Tosylrest (p-Toluensulfonylrest)
UV	Ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
vgl.	vergleiche
VIS	Sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
wässr.	wässrig
z. B.	zum Beispiel

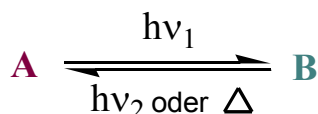
# 1 Einleitung

## 1.1 Photochrome Verbindungen

Die photochromen Verbindungen sind seit langem ein stark bearbeitetes Forschungsfeld in der Chemie. Das Interesse an diesem Gebiet und die Anzahl der Veröffentlichungen steigen kontinuierlich<sup>[1, 2, 3]</sup>. Der Grund dafür sind die breiten Anwendungsmöglichkeiten in den Materialwissenschaften, Optoelektronik, im Bereich der optischen Datenspeicherung, als photochrome Gläser, in der Oberflächenbeschichtung, Kosmetika, als Photoschalter für solche supramolekularen Strukturen wie z. B. Catenane und Rotaxane, etc.

Der Begriff Photochromie (aus dem Griechischen *phos* = Licht und *chroma* = Farbe) wurde 1950 vom Hirschberg<sup>[4]</sup> eingeführt, dessen Arbeitsgruppe es als erste versucht hat, die Mechanismen und Synthesewege photochromer Verbindungen aufzuklären<sup>[3]</sup>. Dabei bezieht sich dieser Begriff nicht nur auf farbige Verbindungen, sondern kann auch auf die Systeme erweitert werden, die vom kurzwelligen UV bis zum langwelligen IR absorbieren<sup>[3]</sup>.

Mit Photochromie werden insbesondere photoinduzierte reversible Umwandlungen bezeichnet, bei denen eine Spezies **A** in einen anderen Zustand oder Spezies **B** übergeht und Hin- und/oder Rückreaktion durch elektromagnetische Strahlung (z. B. durch Absorption von UV- oder sichtbarem Licht) ausgelöst wird<sup>[5]</sup>:



**Abb. 1:** Grundprinzip der Photochromie

Dabei müssen **A** und **B** wegen der Strukturänderung unterschiedliche Absorptionsspektren haben, deren Maxima normalerweise mindestens 40 nm auseinander liegen, vorzugsweise jedoch 150 bis 200 nm<sup>[5]</sup>. Die Strukturänderung wirkt sich nicht nur auf die Absorptionsspektren aus, sondern auch auf die weiteren physikalischen Eigenschaften der beteiligten Spezies (z. B. Form, Dipolmoment, Löslichkeit, Brechungsindex, Reaktionsfähigkeit, Stromdurchlässigkeit etc.).

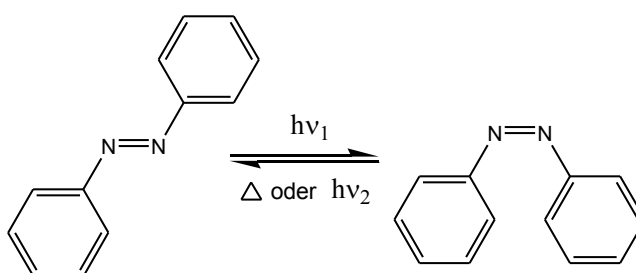
Hat die Rückreaktion eine kleine Aktivierungsenergie, so liegt dort das typische Beispiel einer Thermochromie (bzw. T-Typ-Photochromie<sup>[2]</sup>) vor<sup>[5]</sup>. Die spontan verlaufende thermische Rückreaktion kann schnell oder langsam sein, abhängig vom photochromen Molekül bzw. System<sup>[2]</sup>. Im Fall, dass das Photoprodukt kinetisch inert ist, ist für die Rückreaktion eine weitere Bestrahlung notwendig (P-Typ-Photochromie<sup>[2]</sup>). Die Reversibilität unterscheidet Photochromie von den übrigen lichtinduzierten Reaktionen.

Der praktische Einsatz der photochromen Verbindungen wird dadurch erschwert, dass die Photoreaktionen meistens von unerwünschten Nebenreaktionen begleitet werden und daher die photochromen Eigenschaften nach einer relativ kleinen Zykluszahl verloren gehen<sup>[2, 5]</sup>. Diese Erscheinung wird als Ermüdung des Photoschalters bezeichnet. Einige entwickelte Verbindungen (z. B. Diarylethene, Spirooxazin- und Chromenderivate<sup>[2, 3]</sup>) werden jedoch den Anforderungen der Industrie an die Zykluszahl (z. B. mehr als 10<sup>4</sup> Zyklen) gerecht.

## 1.2 Die wichtigsten Reaktionstypen und Verbindungsklassen

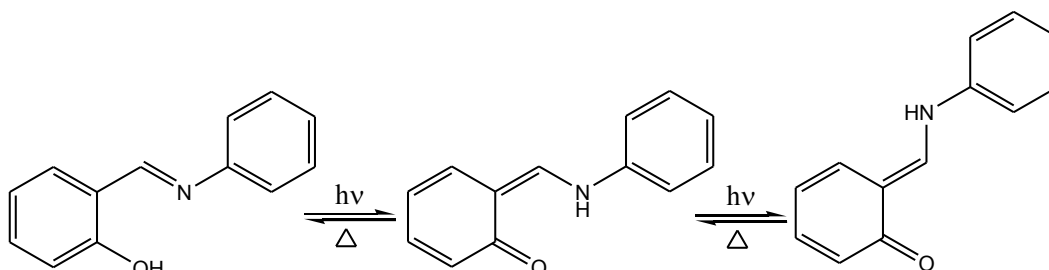
Zu den wichtigsten Reaktionstypen photochromer organischer Verbindungen zählen heterolytische und homolytische Bindungsspaltungen, Elektronentransferreaktionen, pericyclische Reaktionen, E/Z-Isomerisierungen, intramolekularer Wasserstofftransfer, intramolekularer Gruppentransfer, Dimerisierungen und Tautomerie<sup>[3, 5]</sup>. Im Folgenden werden einige Beispiele genannt und es wird auf die für diese Arbeit relevanten Photoreaktionen ausführlich eingegangen.

- 1) **Cis-trans(E/Z)-Isomerisierungen:** Die klassischen Beispiele sind Azobenzol, Stilbenderivate, Malein- bzw. Fumarsäurediamide. Die Photoreaktion bewirkt dabei cis-trans-Isomerisierungen. Durch die Bestrahlung wird nicht die vollständige Schaltung erreicht, sondern nur ein photostationäres Gleichgewicht<sup>[6]</sup>.



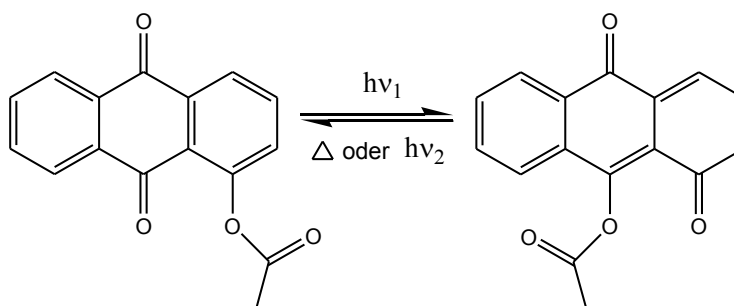
**Abb. 2:** Isomerisierung des Azobenzols

- 2) **Intramolekularer Wasserstofftransfer:** Beobachtet beispielsweise bei Anilen, Salicylaten, Oxazolen, Metaldithizonaten<sup>[3]</sup>.



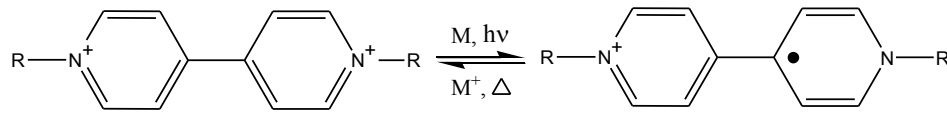
**Abb. 3:** Protonentransfer bei Anilen und verwandten Verbindungen

- 3) **Intramolekularer Gruppentransfer:** Diese photochrome Reaktion ist für polycyclische Chinone charakteristisch z. B. bei der Übertragung einer Acetylgruppe<sup>[3]</sup>.



**Abb. 4:** Intramolekularer Gruppentransfer bei Periaryloxy-para-chinonen

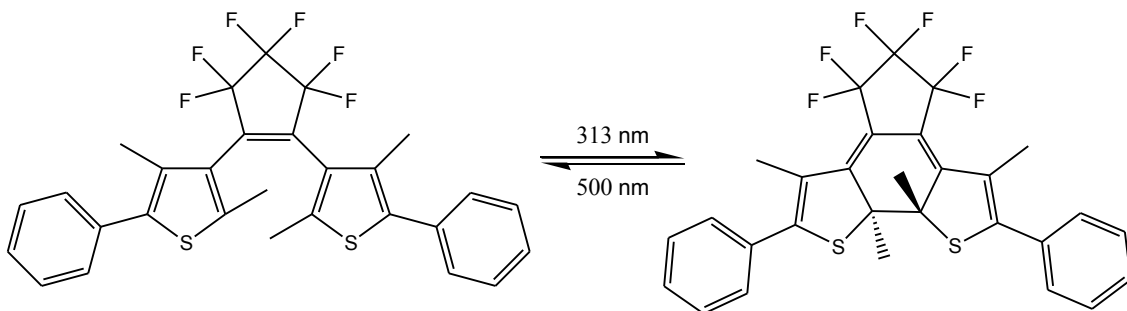
- 4) **Elektronentransferreaktionen (Redoxreaktionen):** Verursachen Photochromie bei Viologen und verwandten Systemen und können elektrochrom verlaufen<sup>[3]</sup>.



**Abb. 5:** Elektronentransfer bei Viologen

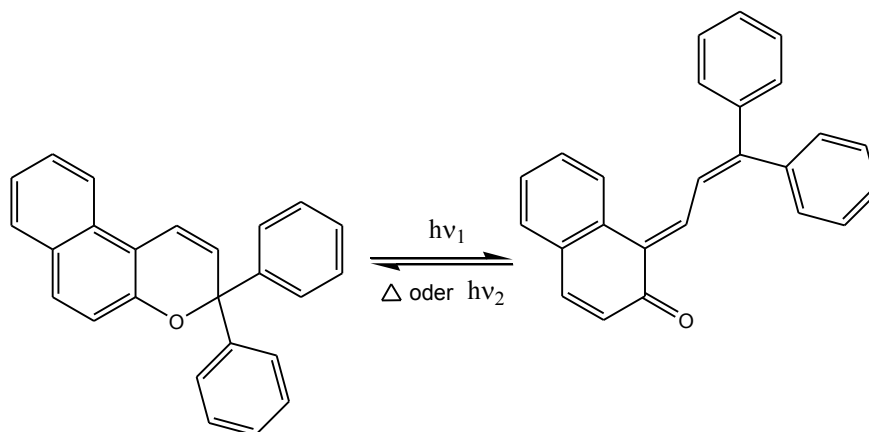
- 5) **Pericyclische Reaktionen:** Spiropyrane, Spirooxazine, Chromene und Diheteroarylethene zeigen Elektrocyclisierungen, bei denen sechs  $\pi$ -Elektronen und sechs Atome beteiligt sind<sup>[3]</sup>.

In der Abbildung 6 ist Cycloisomerisierung eines Diarylethens dargestellt. Die farblose offene Struktur geht nach einer Bestrahlung mit UV-Licht in die geschlossene Dihydroform über, die ein starres planares Molekülgerüst mit ausgedehntem  $\pi$ -System hat und im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert<sup>[7]</sup>. Eine weitere Bestrahlung mit  $\lambda > 500$  nm führt zu der offenen nicht planaren Form zurück<sup>[7]</sup>. Wie es bereits erwähnt wurde, tritt die Ermüdung der Diarylethene erst nach mehr als  $10^4$  Zyklen auf. Daher sind sie im Gegensatz zu den meisten Photoschaltern besonders geeignet für die Verwendung in wiederbeschreibbaren Medien zur Datenspeicherung<sup>[8]</sup>.



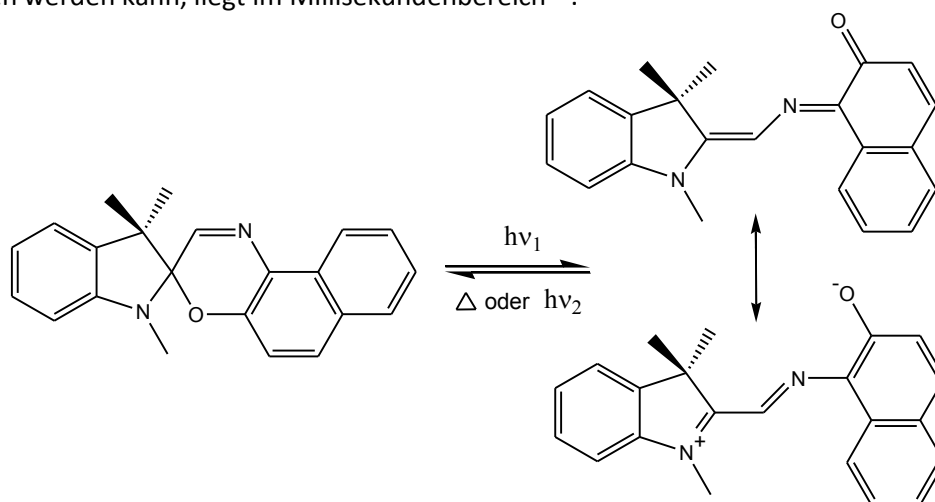
**Abb. 6:** Cycloisomerisierung eines Diarylethens: die Bestrahlung mit  $\lambda = 313$  nm führt zu der geschlossenen Dihydroform (rechts), mit  $\lambda > 500$  nm zur offenen Struktur zurück (links)<sup>[7]</sup>

Zwei weitere ermüdungsfreie Photoschalter sind Spirooxazin- und Chromenderivate<sup>[3]</sup> (Abb. 7 und 8), die in den 1980er Jahren erhalten wurden und dank ihrer hohen Zyklenzahl sich bei der Herstellung photochromer Brillengläser einsetzen lassen<sup>[3]</sup>.



**Abb. 7:** Schaltvorgang der Chromene

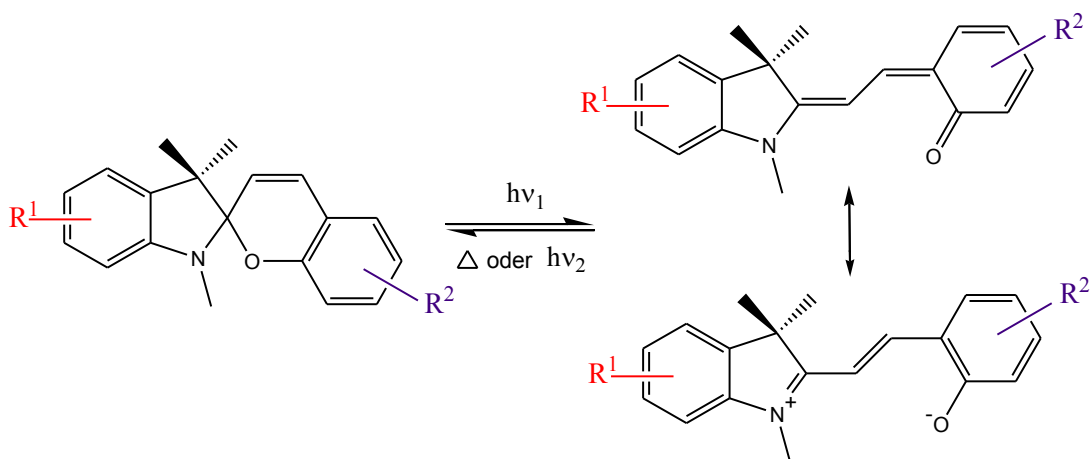
Die geschlossene Form des Chromens ist farblos und kann durch eine Bestrahlung mit UV-Licht in die offene kolorierte Form überführt werden, die einen ihrer Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 430 \text{ nm}$  hat. Die Lebensdauer der offenen Form, die durch weitere Grenzstrukturen (wie die zwitterionische Struktur) beschrieben werden kann, liegt im Millisekundenbereich<sup>[9]</sup>.



**Abb. 8:** Darstellung des Schaltvorganges der Spirooxazine und der zwei Grenzstrukturen des Merocyanins (chinoid und zwitterionisch von oben nach unten)

Die photochromen Spirooxazine sind weitgehend ähnlich zu den am Besten erforschten Spiropyranen. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur auf die Spiropyrane ausführlicher eingegangen.

Abbildung 9 zeigt Schaltvorgang der Indolinspiropyrane, die ihre Hauptanwendung bei der Herstellung optischer Speicher für Datenverarbeitungsanlagen finden<sup>[5]</sup>. Unter anderem werden sie auch in der supramolekularen Chemie als Photoschalter für die Zweistationenrotaxane mit einem Isophthalamide-basierten Makrocyclus genutzt<sup>[10]</sup>.

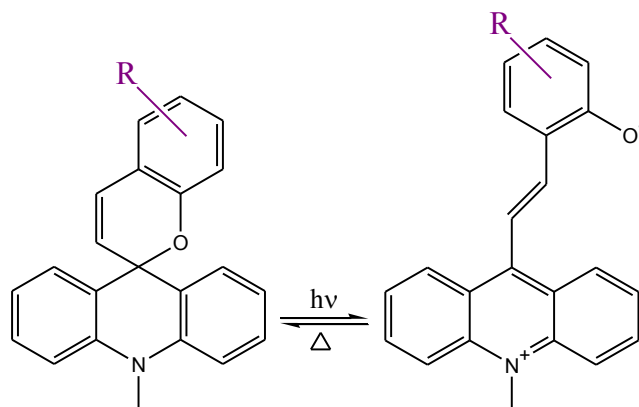


**Abb. 9:** Schaltvorgang der Indolinspiropyrane

In der geschlossenen Form der Indolinspiropyrane (Abb. 9) befinden sich die zwei Hälften der Moleküle in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen. Erst die Photoreaktion produziert aus den thermodynamisch stabilen farblosen Spiropyranen, die ausschließlich im UV-Bereich absorbieren, mehr planare zwitterionische Merocyanine<sup>[11]</sup>. Dabei wird die Bindung zwischen dem Spiro-C-Atom und dem Pyran-Sauerstoffatom ionisch geöffnet<sup>[5]</sup>. Die zwei Grenzstrukturen der farbigen

photoinduzierten Merocyanine (zwitterionische und chinoide) verdeutlichen die Konjugation zwischen zwei Molekülhälften<sup>[5]</sup>. Die Rekombination zum ursprünglichen Spiropyran erfolgt meistens thermisch, kann aber in manchen Fällen photochemisch induziert werden<sup>[5]</sup>. Bemerkenswert ist, dass dabei ein racemisches Gemisch des geschlossenen Isomers entsteht<sup>[12, 13]</sup>.

Zu den etwas weniger erforschten Spiropyranen zählen die Acridinspiropyrane (Abb. 10), die als photochrome Farbstoffe verwendet werden. Ähnlich wie bei den oben beschriebenen Indolinspiropyranen öffnet sich auch hier der Pyranring bei einer Bestrahlung mit UV-Licht bei Raumtemperatur, was in der Bildung einer zwitterionischen Merocyaninstruktur resultiert<sup>[14]</sup>. Diese Struktur kann auch als zwitterionische Acridiniumverbindung bezeichnet werden. Die Absorptionsspektren der Zwitterionen sind stark bathochrom verschoben im Vergleich zu denen der Zwitterionen der Indolinspiropyrane, und die thermische Rückreaktion erfolgt wesentlich schneller<sup>[14]</sup>. Bei direkter Bestrahlung der Acridinspiropyrane geht die Ringöffnungsreaktion durch den ersten angeregten Singulettzustand ( $S_1$ )<sup>[14]</sup>. Die nachgewiesene Reversibilität der Photoreaktion ist sehr hoch, da mehr als Hundert mal wiederholten Schaltvorgänge nicht zu einer sichtbaren Ermüdung des Photoschalters geführt haben.



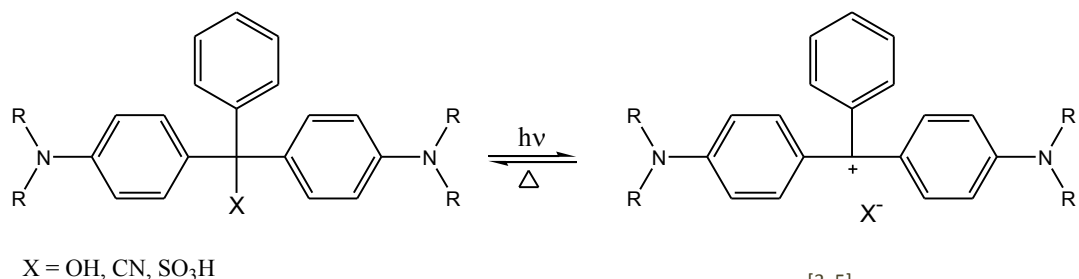
**Abb. 10:** Schaltvorgang der Acridinspiropyrane

Bei der Herstellung dieser Verbindungen werden zuerst die protonierten Acridiniumsalze in sehr hohen Ausbeuten (65-95 %) erhalten, die durch die Zugabe einer Base (z. B. Ammoniak) zu den entsprechenden Spiropyranen reagieren<sup>[14]</sup>. Die Bezeichnung „Acridinspiropyrane“ kann auch ebenso gut durch „Spiroacridane“ ersetzt werden. Umgekehrt funktioniert die Umwandlung der Spiropyrane in die korrespondierenden protonierten Acridiniumsalze mittels Zugabe einer Mineralsäure<sup>[14]</sup>. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass die langwelligsten Absorptionsmaxima der protonierten Acridiniumsalze sehr stark hypsochrom verschoben sind gegenüber denen der zwitterionischen Acridiniumsalze<sup>[14]</sup>, was darauf hindeutet, dass die Verbindung acidochrom ist<sup>[3]</sup>.

**6) Heterolytische Bindungsspaltung (Ionenbildung):** Tritt beispielsweise in Triarylmethanen und verwandten Systemen auf<sup>[3]</sup>. Das nach der photochemischen Anregung gebildete Tritylkation (Abb. 11) besitzt allerdings trotz seiner mesomeriestabilisierten Struktur eine äußerst kurze Lebensdauer von 2 ns, wie es in Acetonitril bei Malachitgrün mittels zeitaufgelöste Spektroskopie bestimmt wurde<sup>[15]</sup>.

Auf der reversiblen Photoheterolyse von Triphenylmethanfarbstoffen beruht deren mögliche Anwendung als Strahlungsdosimeter<sup>[5]</sup>.

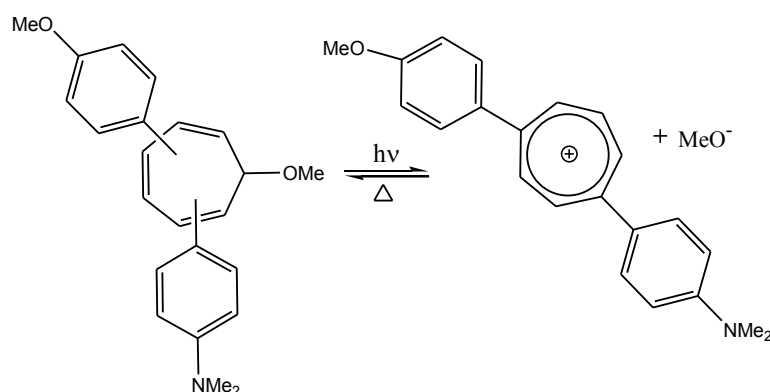




**Abb. 11:** Photodissoziation der Triarylmethane<sup>[3, 5]</sup>

Auf der heterolytischen Bindungsspaltung basieren auch zwei im AK Abraham stark bearbeitete photochrome Systeme wie Arylcycloheptatrien/Tropylium und Acridan/Acrinium, die ihren Einsatz in zahlreichen Rotaxanen gefunden haben<sup>[16, 17, 18, 19]</sup>.

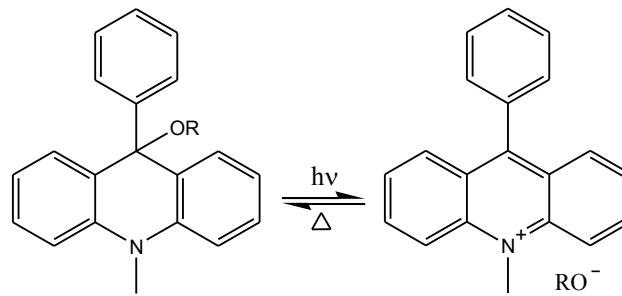
Die Photoheterolyse eines speziell substituierten Methoxycycloheptatriens (MeO-CHT) resultiert z. B. nach der Bestrahlung in dem entsprechenden Tropylium-Kation und dem Methoxid-Anion (Abb. 12). Das gebildete Ionenpaar zeichnet sich dabei durch eine im Vergleich zu anderen gängigen Photoschalter hohe Lebensdauer ( $\tau = 14 \text{ s}$ )<sup>[20]</sup> aus, die eine lineare Bewegung des Ringes im Rotaxan zulässt<sup>[6]</sup>. Danach erfolgt die thermische Rekombination zum ursprünglichen MeO-CHT (Abb. 12). Die Geschwindigkeit der Rückreaktion hängt sowohl von der Wahl des Lösungsmittels als auch vom Phenylsubstituenten ab<sup>[6, 18, 19]</sup>.



**Abb. 12:** Photoheterolyse eines Methoxy-diarylcycloheptatriens und die thermische Rückreaktion<sup>[18]</sup>

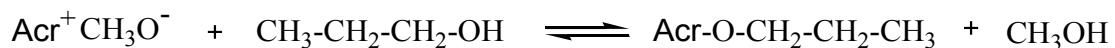
Nach 10 Schaltzyklen konnte allerdings eine Ermüdung des Systems registriert werden, die auf eine unerwünschte Nebenreaktion – eine H-Verschiebung am Cycloheptatrien – zurückzuführen ist. Diese Nebenreaktion ist irreversibel und führt zu allmählicher Inaktivierung des Photoschalters<sup>[6, 21]</sup>.

Die schnelle effektive Photoheterolyse der 9-Aryl-9-alkoxy-acridane hat die Bildung der entsprechenden Acriniumalkoxide zur Folge<sup>[22]</sup> (Abb. 13). Die Acriniumsalze sind im Gegensatz zu den oben erwähnten Tritylkationen durch die Ausbildung eines zusätzlichen aromatischen Ringes stabilisiert<sup>[23]</sup> und haben eine im Sekunden- bis Minutenbereich liegenden Lebensdauer, je nach der Zusammensetzung des Lösungsmittels<sup>[16, 24]</sup>. Die anschließende thermische Rückreaktion erfolgt durch den nucleophilen Angriff der freigesetzten Alkoxidionen auf das Acriniumkation und resultiert in den ursprünglichen Acridanen (Abb. 13).



**Abb. 13:** Photoheterolyse eines 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridans und die thermische Rückreaktion<sup>[16, 24, 25]</sup>

Ein Nachteil des Systems liegt darin, dass die Alkoxidionen erst durch Diffusion zum Acridiniumion zurückfinden müssen, wobei eine Verteilung der Ionen in der Lösung anzunehmen ist. Bei den Bestrahlungen in polaren protischen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol oder n-Propanol wurde die Beteiligung des Lösungsmittels an der Rückreaktion beobachtet, die folgendermaßen formuliert werden kann<sup>[24]</sup>:

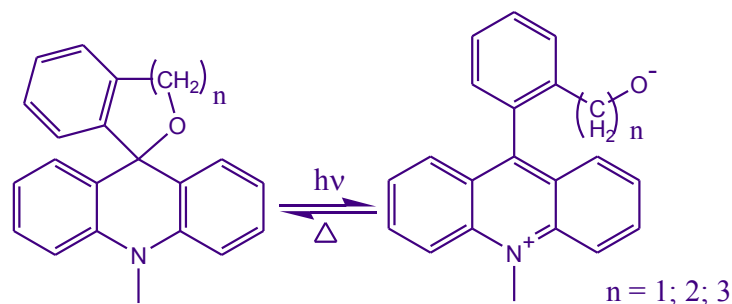


Es erfolgte also ein Austausch der Abgangsgruppe<sup>[24, 26]</sup>, mit welchem immer dann gerechnet werden muss, wenn der im gewählten Lösungsmittelgemisch vorhandene Alkohol mit der Alkoxy-Abgangsgruppe des zu bestrahlenden Acridans nicht übereinstimmt.

Des Weiteren, wurde bei einer Immobilisierung der molekularen Fäden mit integriertem Acridan/Acridinium-Photosystem auf den Goldnanoteilchen keine vollständige Rückreaktion nach der photoinduzierten Heterolyse beobachtet<sup>[27, 28]</sup>.

## 2 Ziel der vorliegenden Arbeit

Im AK Abraham wurde seit längerem an der Entwicklung photoschaltbarer Rotaxane gearbeitet. Als Ringkomponente wurde ein tetrakationisches Cyclophan genutzt (eingeführt von der Gruppe um Stoddart), welches in Wechselwirkung mit einem Elektronendonator im molekularen Faden tritt. Photoschaltbare Station in einem Rotaxan mit dem Cyclophanring sollte daher ein Elektronendonator sein. Wenn in der Folge der Photoreaktion der Elektronendonator zum Elektronenakzeptor umgeschaltet wird, kann man erwarten, dass der Ring sich von dieser Station zu einer zweiten, schwächeren Elektronendonatorstation bewegt, d.h. durch das Licht wird eine erwünschte Shuttle-Bewegung ausgelöst<sup>[29]</sup>. Bisher wurde die Erzeugung von Tropylium- oder Acridiniumionen durch Photoheterolyse von Cycloheptatrienen<sup>[19]</sup> bzw. Acridanen<sup>[16]</sup> mit Alkoxy-Abgangsgruppen genutzt. Die freigesetzten Alkoxidionen reagieren thermisch zum Startmolekül zurück, wobei es nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Anteil der Alkoxidionen durch Nebenreaktionen verloren geht. Dazu kommt, dass für eine gerichtete Bewegung der Rotaxane diese auf Oberflächen platziert werden müssen. Auch hierbei, wie es bereits erwähnt wurde, könnte die Verteilung der Alkoxidionen vom Nachteil sein. Es stellte sich daher die Frage, ob die Abgangsgruppe auch an der Acridiniumeinheit gebunden bleiben kann<sup>[29]</sup>. Der neue Photoschalter sollte so gestaltet werden, dass eine intramolekulare Rückreaktion möglich wird, d. h. die Abgangsgruppe Alkoxid muss mit dem Acridan verknüpft werden. Eine aussichtsreiche Variante ist unten dargestellt.



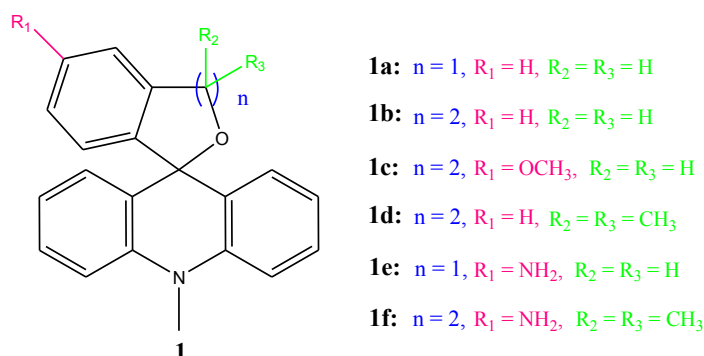
**Abb. 14:** Modellphotoschalter auf der Basis von Spiroacridanen

Es ist zu klären, wie sich solche Spiroacridane herstellen lassen, ob sie photolytisch zu spalten sind und wie die Lebensdauer der zwitterionischen Acridiniumverbindungen ist. Photochemie und thermische Rückreaktion sind in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Der Gegenstand dieser Untersuchungen ist ein photoschaltbares Spiroacridan mit optimierter Kettenlänge, das eine hohe Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs aufweist.

Anschließend sollten die Wege gefunden werden, den optimierten Spiroacridan-Photoschalter zu den molekularen Achsen für die Ein- und Zweistationenrotaxane auszubauen. Basierend darauf sollten die Rotaxansynthesen nach den im AK Abraham entwickelten Methoden<sup>[16, 17, 18, 19]</sup> erfolgen. Insbesondere bei den Zweistationenrotaxanen sind die Co-Konformationen in dem Acridan- und Acridinium-Zustand mittels NMR-Spektroskopie zu überprüfen und die Schaltbarkeit des bistabilen Rotaxans zu untersuchen.

### 3 Nomenklatur der Spiroacridane

Neuartige photoschaltbare Spiroacridane (Abb. 15), die in der vorliegenden Arbeit synthetisiert und photochemisch untersucht wurden, sind bis jetzt noch nicht beschrieben. Deren Nomenklatur ist daher in der Literatur nicht erfasst. Sie stellt jedoch eine wichtige Frage dar, die in diesem Kapitel geklärt werden muss, da ohne passende Nomenklatur jede weitere Beschreibung der hier hergestellten Spiroverbindungen deutlich erschwert wird.



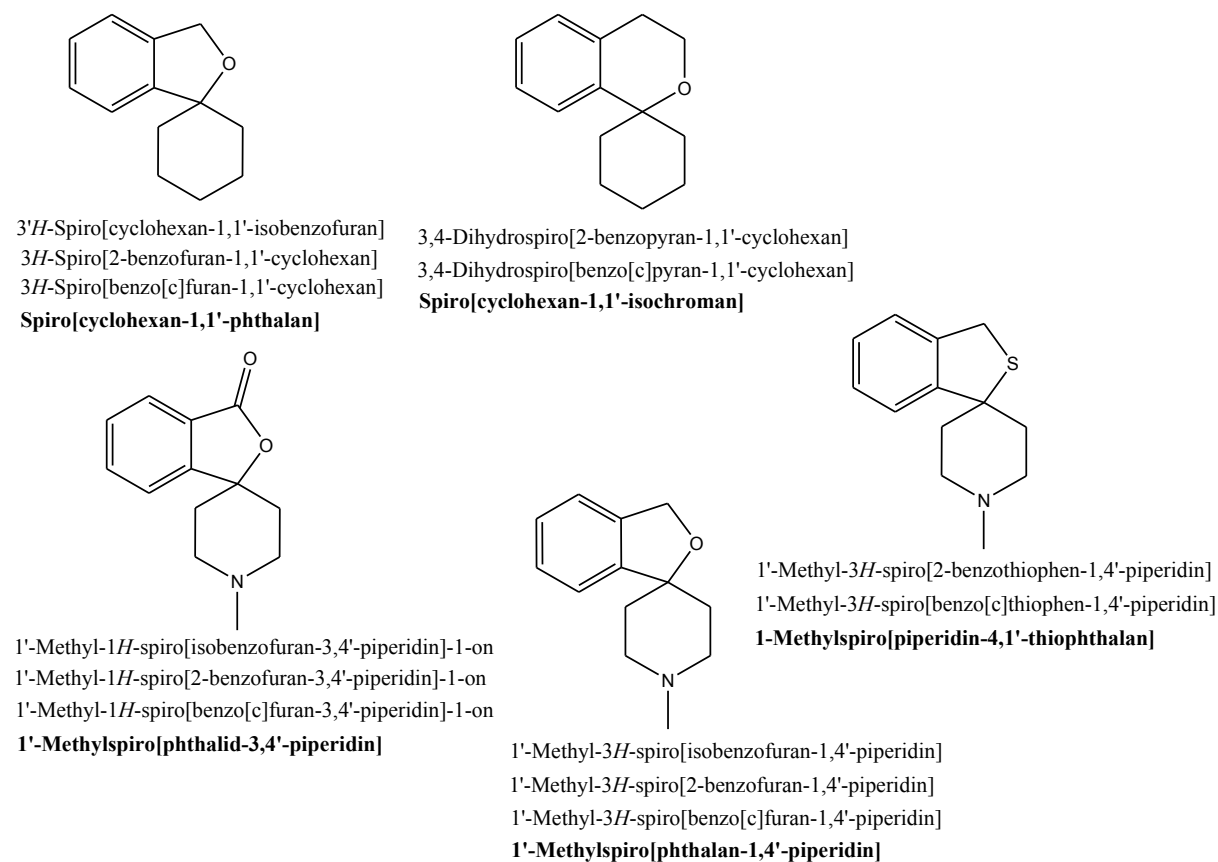
**Abb. 15:** Neuartige Photoschalter auf der Basis von Spiroacridanen

Zur Benennung verschiedener Spiroringssysteme sind mehrere Verfahren im Gebrauch. Dazu zählen die von-Baeyer-Methode<sup>[30]</sup>, die Radulescu-Methode<sup>[31]</sup>, eine besondere Methode für identische polycyclische Systeme<sup>[32]</sup> und noch eine vierte alternative Methode<sup>[33]</sup>, die vom IUPAC bereits abgeschafft wurde. Die Zusammenfassung und Erweiterungen aller oben genannten Methoden, die von Bedeutung sind (das von-Baeyer-System sowie Spirobi[...] und Spiro[...] Methoden), sind vom IUPAC dokumentiert und auf kompliziertere verzweigte Spirosysteme ausgedehnt worden<sup>[32]</sup>.

Die Wahl des Nomenklatorsystems hängt allein von der Art und Zusammensetzung der Spiroverbindung ab. So wird für die Spiroverbindungen mit ausschließlich monocyclischen Komponenten sowie für die verzweigte monocyclische Polyspiroverbindungen nur das von-Baeyer-System angewendet. Für die Spiroverbindungen mit zwei oder mehr identischen polycyclischen Komponenten gilt eine besondere Methode, bei der Präfixe Spirobi, Dispiroter dem in eckigen Klammern eingeschlossenen Namen des Teilringsystems vorangestellt werden. Liegt ein Mono- oder Polyspiroverknüpftes polycyclisches Ringsystem vor, das unterschiedliche Komponenten enthält, ist die Radulescu-Methode anzuwenden. Dabei muss jedes Ringsystem getrennt benannt und die Einzelheiten der Spiroverbindung deutlich angegeben werden<sup>[IUPAC-Empfehlungen, 32]</sup>.

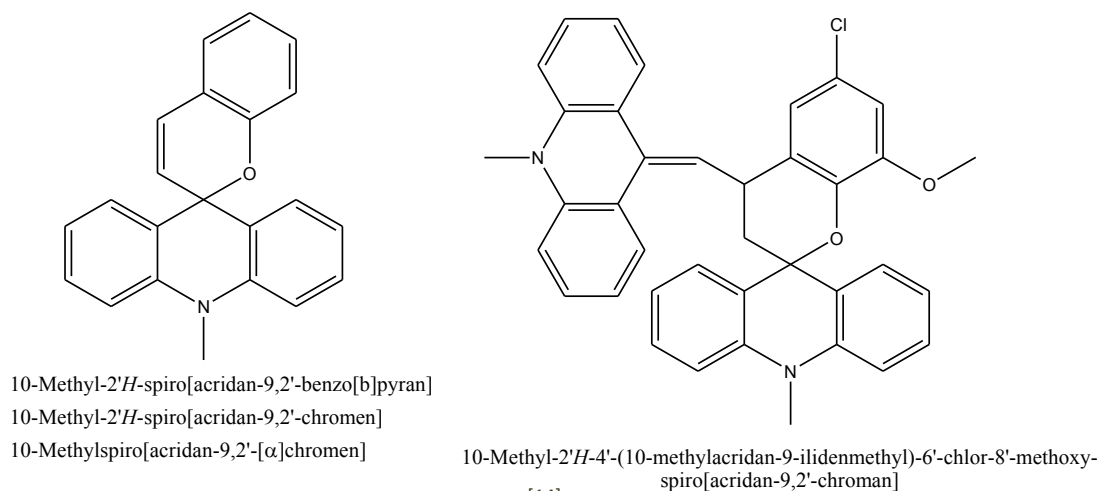
Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Spiroacridane sind Monospiroverbindungen, die aus verschiedenen polycyclischen Komponenten bestehen. Daher können sie ausschließlich mittels Radulescu-Methode benannt werden. Laut neuesten IUPAC-Empfehlungen sollen in dem Fall die Namen der Komponenten in alphabetischer Reihenfolge in eckige Klammern eingeschlossen und das Präfix Spiro vorangestellt werden. „Die Position des Spiroatoms wird durch die entsprechenden Lokanten bezeichnet, die durch ein Komma voneinander getrennt zwischen den Namen der beiden Komponenten eingefügt werden. Die Lokanten der zweiten Komponente erhalten einen Strich, doch Lokanten, die nur zur Benennung des Teilringsystems erforderlich sind, erhalten keinen Strich, sondern werden in eckige Klammern eingeschlossen. Indizierter Wasserstoff wird, falls benötigt, vor dem gesamten Namen aufgeführt<sup>[32]</sup>.“

Mögliche Anwendungen der Radulescu-Methode sind Literaturquellen<sup>[14, 32, 34, 35, 36]</sup> zu entnehmen. Einige für diese Arbeit relevante Beispiele sind weiter unten aufgeführt (Abb. 16 und 17).



**Abb. 16:** Spirocyclohexane und Spiropiperidine nach W.E. Parham<sup>[35, 36]</sup> (bevorzugte Namen sind fett gedruckt)

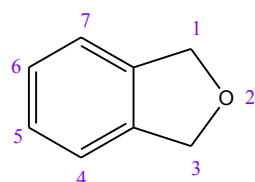
Nicht alle in der Abb. 16 angegebene Namen der Spiroverbindungen wurden vom W.E. Parham erwähnt. Sie sind überwiegend hier nach den neuesten IUPAC-Empfehlungen zusammen gestellt worden.



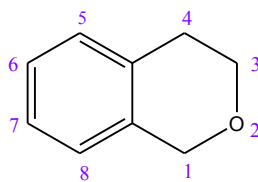
**Abb. 17:** Acridinspiropyrane nach E.R. Sachs<sup>[14]</sup>

Um neuartige photoschaltbare Spiroacridane nach der Radulescu-Methode benennen zu können, muss zuerst jedes polycyclisches Ringsystem getrennt benannt werden. Die Acridaneinheit wird

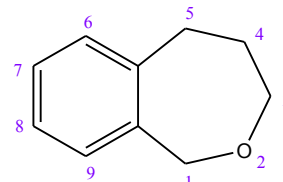
dabei weiterhin als Acridan bezeichnet (so wie im Fall der Acridinspiropyrane). Der Name der zweiten spiroverknüpften Einheit hängt jedoch von ihrer Größe ab. Für benzannelierte sauerstoffhaltige Fünfringheterocyclen ( $n = 1$ ) wird der Name Phthalan verwendet (Abb. 18). Für benzannelierte sauerstoffhaltige Sechsringheterocyclen ( $n = 2$ ) wird der Name Isochroman bevorzugt (Abb. 18). Benzannelierte sauerstoffhaltige Siebenringheterocyclen ( $n = 3$ ) werden weiterhin als 2-Benzoxepan bezeichnet (Abb. 18).



1,3-Dihydroisobenzofuran  
1,3-Dihydrobenzo[c]furan  
1,3-Dihydro-2-benzofuran  
**Phthalan**



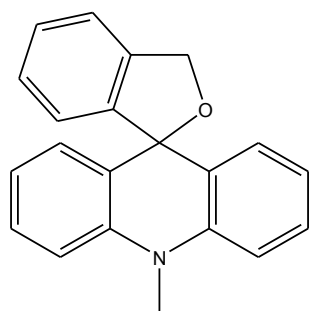
3,4-Dihydro-1*H*-benzo[c]pyran  
3,4-Dihydro-1*H*-2-benzopyran  
**Isochroman**



1,3,4,5-Tetrahydro-2-benzoxepin  
1,3,4,5-Tetrahydrobenzo[c]oxepin  
**2-Benzoxepan**  
**Benzo[c]oxepan**

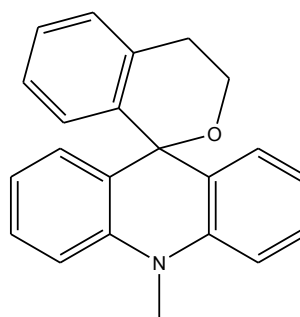
**Abb. 18:** Phthalane, Isochromane, 2-Benzoxepane und deren IUPAC-Nomenklatur

Somit ergeben sich nach der Radulescu-Methode unter Berücksichtigung der neuesten IUPAC-Empfehlungen zusammengestellte Namen der neuartigen photoschaltbaren Spiroacridane (Abb. 19). Wichtig ist zu erwähnen, dass bei der Acridaneinheit die irreguläre Bezifferung des Grundgerüsts, die eine Ausnahme von den IUPAC-Regeln darstellt, vom Acridin-Entdecker Graebe stammt (1893) und analog zum Anthracen erfolgt, beibehalten wird.



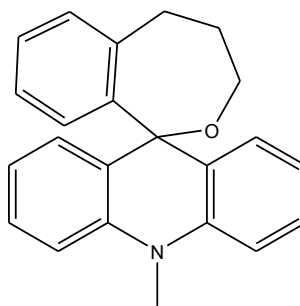
10-Methyl-3'*H*-spiro[acridan-9,1'-isobenzofuran]  
10-Methyl-3'*H*-spiro[acridan-9,1'-benzo[c]furan]  
**10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]**

**1a**



**10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman]**

**1b**



10-Methyl-1',3',4',5'-tetrahydrospiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepin]

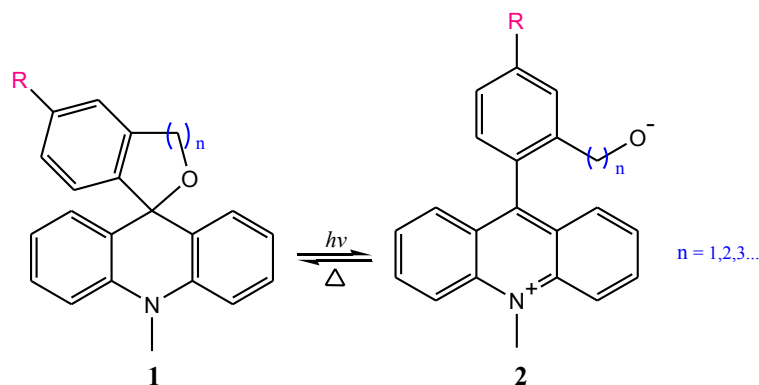
**10-Methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepan]** **1g**

**Abb. 19:** Nomenklatur der Acridinspirophthalane ( $n = 1$ ), Acridinspiroisochromane ( $n = 2$ ) und Acridinspirobenzoxepane ( $n = 3$ ) (die bevorzugten Namen sind fett gedruckt)

## 4 Synthesedesign und photochemische Eigenschaften der photoschaltbaren Spiroacridane

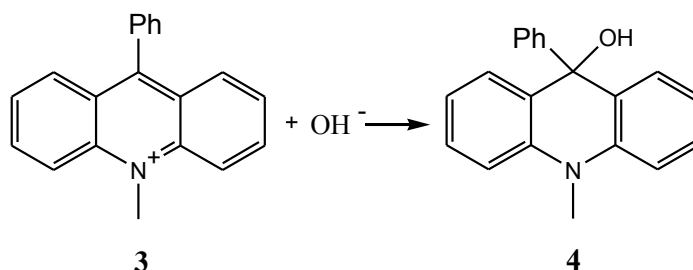
### 4.1 9-Phenylsubstituierte Acridane: Retrosynthetische Überlegungen

Die synthetisch angestrebten photoschaltbaren Heterospirane mit "O" als Ringschlussatom beinhalten in ihrer Struktur eine 9-phenylsubstituierte Acridaneinheit (Abb. 20).



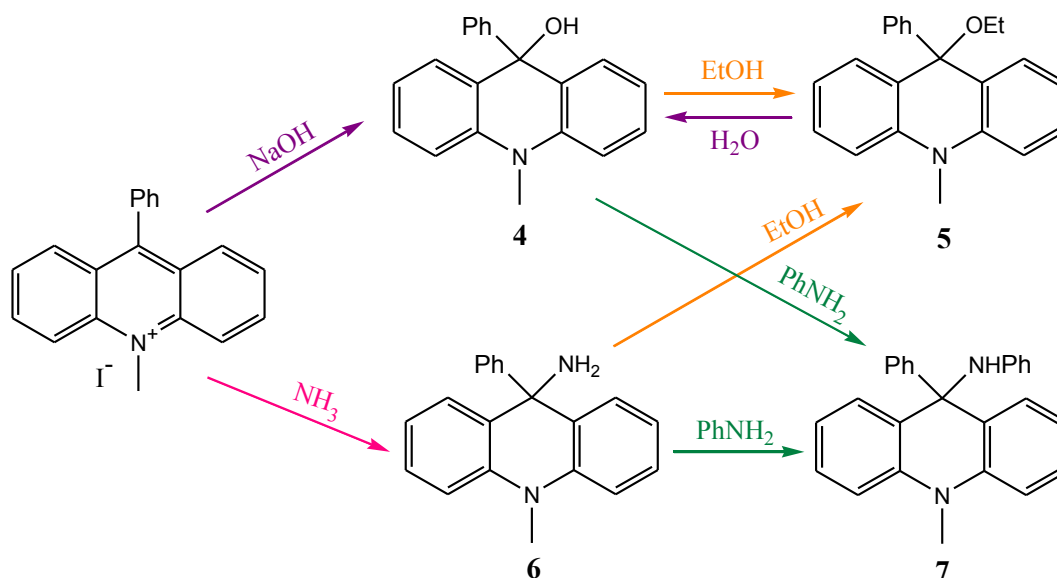
**Abb. 20:** Angestrebte photoschaltbare Heterospirane auf Acridanbasis

Solche cyclische Strukturen vom Typ **1** wurden bis jetzt noch nicht beschrieben. Ihre historischen Vorläufer (nicht cyclische Acridane, sowie cyclische Verwandte wie Lactame und Lactone) sind im Gegensatz zu denen lange bekannt. So wurde die Entstehung des 9-Hydroxy-10-methyl-9-phenylacridans **4** aus der mit Natriumhydroxid behandelten wässrigen Lösung des 10-Methyl-9-phenylacridiniumchlorids bereits im Jahre 1899<sup>[37]</sup> detektiert (Abb. 21).



**Abb. 21:** Die Entstehung der Pseudobase – des 9-Hydroxy-10-methyl-9-phenylacridans

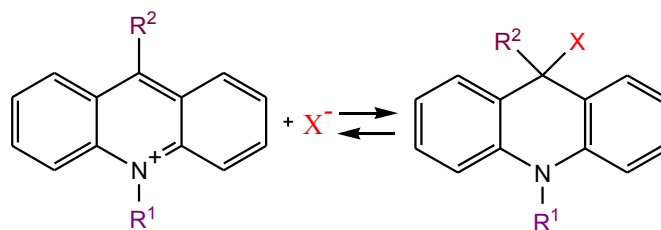
Die Verbindung **4** stellt ein weißes Kristallpulver mit dem relativ hohen Schmelzpunkt (140 °C) dar. Beim Umkristallisieren des 9-Hydroxy-10-methyl-9-phenylacridans aus Methanol, Ethanol oder Isopropanol wird die Hydroxygruppe durch die Alkoxygruppe ersetzt und es bilden sich 9-Alkoxyacridane, deren Hydrolyse mit kochendem Wasser wieder die ursprünglichen Hydroxyacridane liefert<sup>[38]</sup>. Auf ähnliche Weise entsteht auch 9-Amino-10-methyl-9-phenylacridan **6** nach der Behandlung des 10-Methyl-9-phenylacridiniumiodids mit konzentriertem wässrigem Ammoniumhydroxid<sup>[39]</sup>. Umkristallisation von **6** aus Ethanol führt zu dem 9-Ethoxy-10-methyl-9-phenylacridan **5**, und beide 9-Amino- **6** und 9-Hydroxyacridan **4** liefern 10-Methyl-9-phenyl-9-phenylaminoacridan **7** beim Erhitzen mit Anilin<sup>[40]</sup> (Abb. 22).



**Abb. 22:** Die aus der Literatur bekannten 9-phenylsubstituierten Acridane und deren Umwandlungen

Außerdem sind noch einige Acridane aus der Literatur bekannt, die durch Zugabe von Hydrazin, Methylhydrazin, Morpholin, Piperidin, Butylamin usw. zu den 9-Aminoarylacridiniumsalzen entstanden sind<sup>[41]</sup>. Jedoch zeichnen sich alle oben genannte Acridane durch die Instabilität der C9 – N- bzw. C9 – O-Bindung aus. Es widerspiegelt sich besonders im Verhalten in Lösungen. So dissoziieren solche Acridane in protischen Lösungsmitteln (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) unter C9 – N- bzw. C9 – O-Bindungsspaltung zu 10-Methylacridiniumionen. Der Grad der Dissoziation hängt vom Lösungsmittel ab (bis zu 10 % im Ethanol, bis zu 80 % im Eisessig). In aprotischen Lösungsmitteln (z. B.  $\text{CHCl}_3$ , Benzen, DMF, Acetonitril) dissoziieren sie normalerweise nicht<sup>[41, 42]</sup>.

Allgemein lässt sich die Bildung nicht cyclischer Acridane mittels folgender Gleichung gut erfassen (Abb. 23).

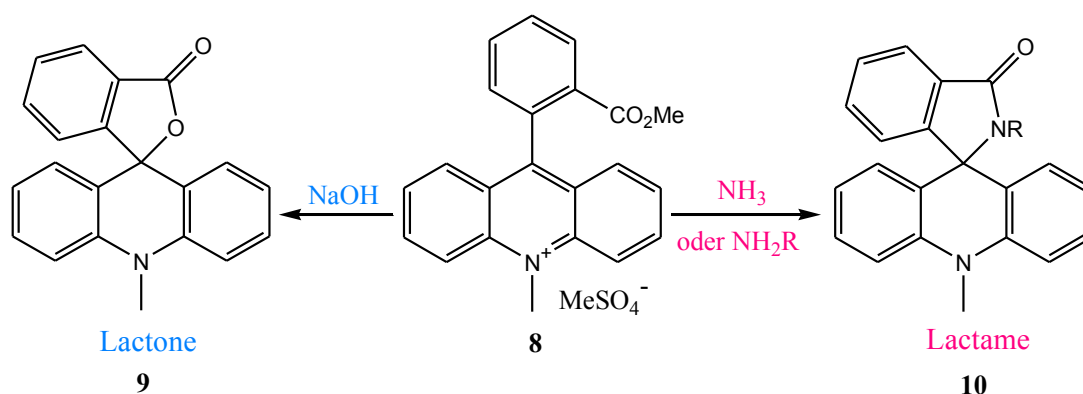


**Abb. 23:** Das Gleichgewicht "Acridiniumsalz – Acridan"

Die Lage des Gleichgewichts hängt dabei von mehreren Faktoren ab. Mit steigender Tendenz des Ions  $\text{X}^-$  zur Adduktbildung und mit fallenden Temperatur und Dielektrizitätskonstante verschiebt sich das Gleichgewicht Richtung Acridane<sup>[40]</sup>.

Eine Reihe der 9-Hydroxy- und 9-Aminoacridane wurde durch die Cyclisierung stabilisiert. Die Behandlung des 10-Methyl-9-(2-carbomethoxyphenyl)acridiniumsalzes **8** mit Natriumhydroxid führte dabei zu den Lactonen<sup>[43]</sup> **9** und mit Ammoniak oder primären Aminen zu den Lactamen<sup>[39, 44]</sup> **10** (Abb. 24).



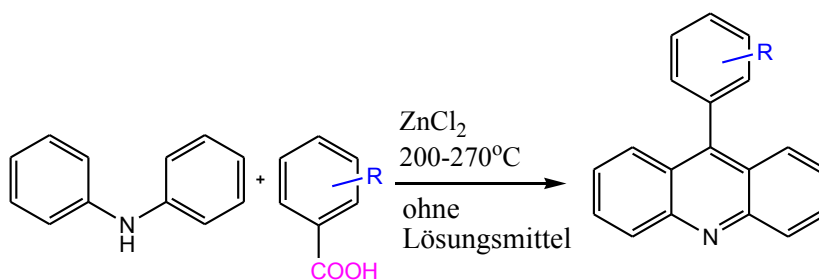


**Abb. 24:** Herstellung der cyclischen Acridane: Lactone und Lactame

Die grundlegende Frage des Synthesedesigns der gewünschten photoschaltbaren Spiroacridane ist jedoch die Erschließung eines neuen Zugangs zu den speziell funktionalisierten 10-Methyl-9-phenylacridiniumsalzen, die mit einem Seitenarm für die intramolekulare Ringschließung zum Acridan versehen sind und gleichzeitig über funktionelle Gruppen für das Anknüpfen von Spacern und Ausweichstationen in geplanten Rotaxanen verfügen.

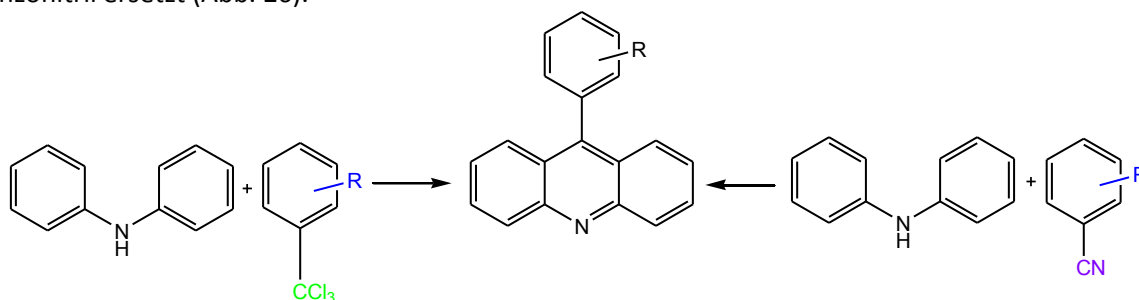
Aus der Literatur sind drei grundsätzliche Möglichkeiten zur Synthese der 9-phenylsubstituierten Acridine, Acridane oder Acridiniumsalze bekannt. Chronologisch gesehen sind es die Bernthsen-Reaktion<sup>[45]</sup> (ihre Abwandlungen inklusive), oxidative Aminoarylierung nach Chupakhin<sup>[46, 47, 48, 49]</sup> und die metallorganische Synthese.

Die Bernthsen-Reaktion, eine der ersten Reaktionen zur Acridinsynthese, besteht in der Kondensation von Diphenylaminen mit aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren in Gegenwart von Zinkchlorid in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Dabei ergibt Ameisensäure Acridin, und die höheren Homologen erzeugen Derivate mit den entsprechenden Alkylsubstituenten (Abb. 25).



**Abb. 25:** Die Bernthsen-Reaktion

Bei einer Abwandlung der Bernthsen-Reaktion werden die Carbonsäuren durch Benzotrichlorid oder Benzonitril ersetzt (Abb. 26).

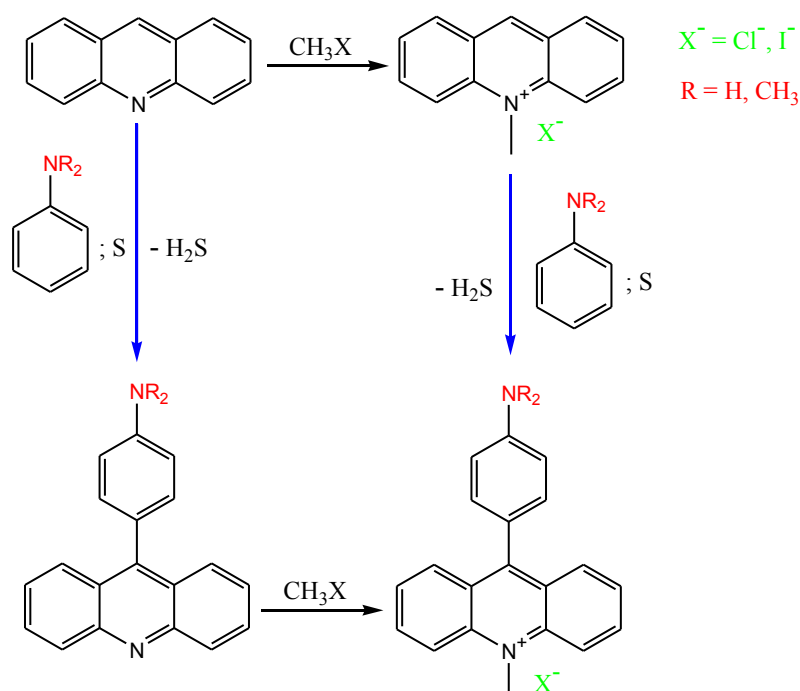


**Abb. 26:** Abwandlungen der Bernthsen-Reaktion

Allgemein wird die Bernthsen-Reaktion für die Herstellung von 9-substituierten Acridinen benutzt, erfordert jedoch sehr harte Reaktionsbedingungen, die das Vorhandensein von empfindlichen Gruppen ausschließen, und liefert außerdem recht niedrige Ausbeuten. Eine Reihe der aromatischen Carbonsäuren, darunter z. B. 4-Aminobenzoesäure, geht diese Reaktion gar nicht ein. Das Vorprogrammieren der notwendigen Funktionalitäten bei der Phenylcarbonsäure, dem Benzotrichlorid oder Benzonitril scheint im unseren Fall synthetisch nur bedingt möglich zu sein, und ob die Bernthsen-Reaktion stattfindet, ist dann fraglich. Im Rahmen dieser Arbeit werden geeignetere Methoden der Herstellung gewünschter 9-phenylsubstituierter Acridane solche wie die oxidative Aminoarylierung nach Chupakhin oder metallorganische Synthesen bevorzugt.

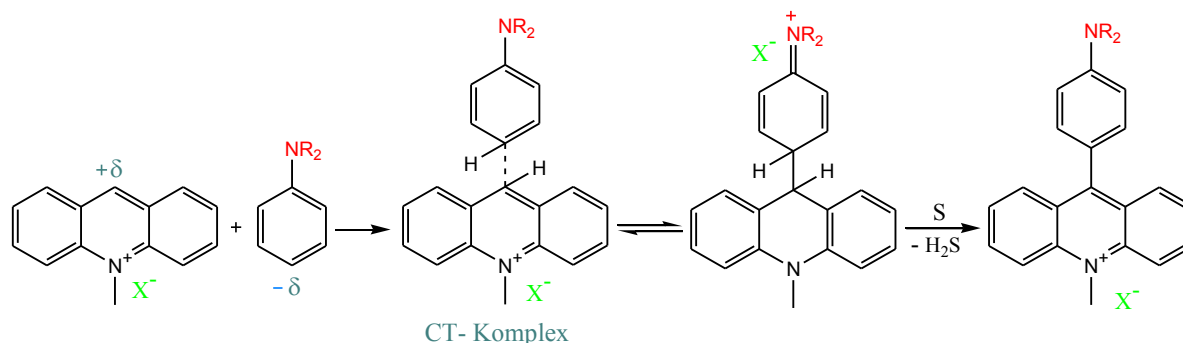
Die oxidative Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin besteht in der Kondensation von Arylaminen mit quaternären Acridiniumsalzen in Gegenwart vom Oxidationsmittel. Die Reaktion verläuft leicht und mit sehr guten Ausbeuten (meist über 90 %)<sup>[46]</sup>. Übernimmt Schwefel die Rolle des Oxidationsmittels, wird während der Reaktion Schwefelwasserstoff frei. Arylamine reagieren dabei nucleophil mit dem Acridiniumring nicht über die Aminogruppe, sondern über den Wasserstoff in para-Stellung zur Aminogruppe unter Bildung des 9-(p-Aminophenyl)-10-methylacridiniumsalzes. Die Position 9 des Acridinringes, die schon im ursprünglichen Acridin geringe Elektronendichte (0,695) vorweisen kann<sup>[50]</sup>, verfügt in den quaternären Acridiniumsalzen über ein noch höheres Elektronendefizit, was die nucleophile Substitution vonstatten gehen lässt (Abb. 27).

Die Reaktion gilt auch für die Acridinbase, zeichnet sich jedoch im Gegensatz zu der Reaktion mit Acridiniumsalzen durch wesentlich geringere Ausbeuten (12-13 %)<sup>[46]</sup> aus. Auf diese Weise hergestellte 9-phenylsubstituierte Acridine lassen sich dann gut mit äquimolaren Mengen des Methyljodids zu den 9-(p-Aminophenyl)-10-methylacridiniumsalzen quaternisieren (Abb. 27).



**Abb. 27:** Oxidative Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin (blaue Pfeile) und Quaternisierungen der Acridinbase mit Methylhalogeniden (schwarze Pfeile)<sup>[46]</sup>

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der oxidativen Aminoarylierung vom O.N. Chupakhin zeigten, dass der nucleophilen Substitution des Wasserstoffatoms im Acridinring die Bildung des Übergangskomplexes vorausgeht. Dieser Charge-Transfer-Komplex (CT-Komplex) entsteht zwischen Acridin bzw. Acridiniumsalz, das über niedrige Elektronendichte ( $+\delta$ ) am 9-ständigen Kohlenstoffatom verfügt, und Arylamin, der erhöhte Elektronendichte ( $-\delta$ ) in para-Stellung zur Aminogruppe hat. Die Existenz des CT-Komplexes wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie durch die charakteristische Bande bei 640 nm (in DMF-Lösung, bei 0 °C) bestätigt<sup>[47]</sup>. Der Schwefel oxidiert dann die entstandene Zwischenverbindung zu den Aminoarylacridinen bzw. Aminoarylacridiniumsalzen und geht dabei in ein Sulfid-Ion über (Abb. 28).



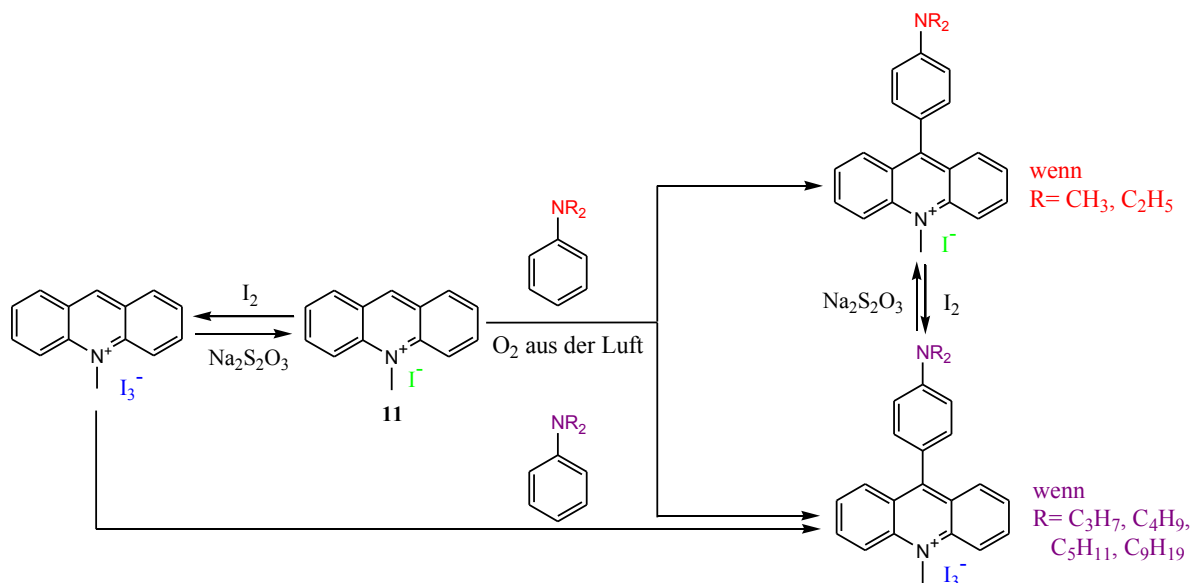
**Abb. 28:** Reaktionsmechanismus der oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[46, 47]</sup>

Es ist möglich, auch andere Oxidationsmittel als Schwefel einzusetzen. Gut geeignet und präparativ vorteilhaft ist die Benutzung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs<sup>[47]</sup>. Die für die oxidative Aminoarylierung mit dem Sauerstoff festgestellten optimalen Reaktionsbedingungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Oxidationsmittel	Temperatur	Zeit	Lösungsmittel
O <sub>2</sub>	105 °C	1,5 h	DMF, Butanol, DMSO
S	120 – 135 °C	1,5 h	ohne Lösungsmittel (Schmelze), DMF, Butanol, DMSO

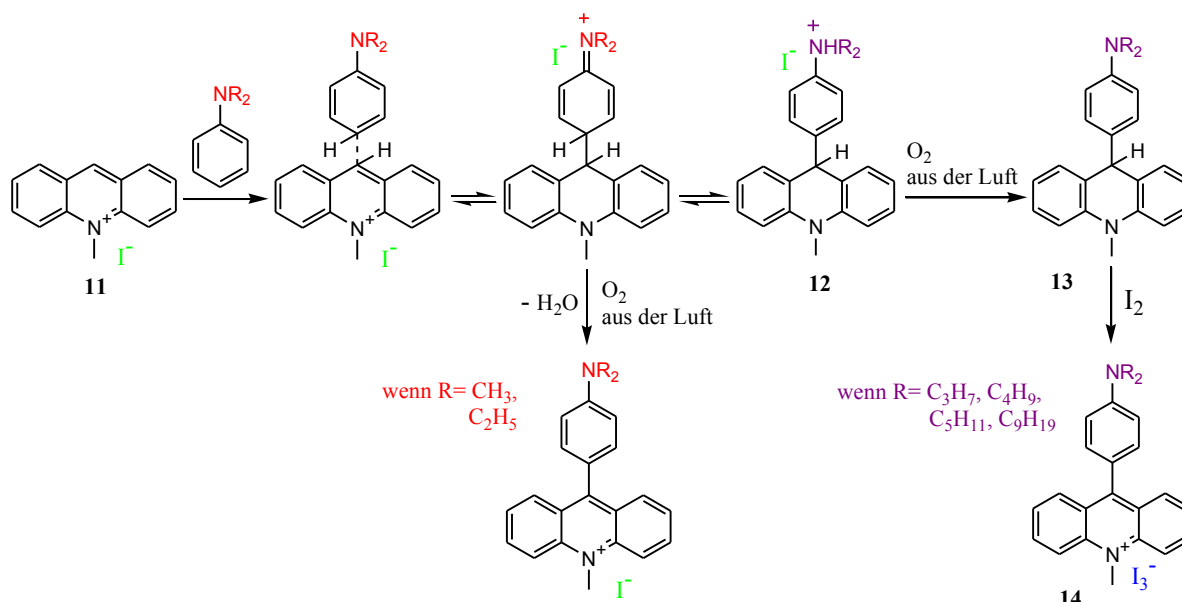
**Tab. 1:** Optimale Reaktionsbedingungen für die oxidative Kondensationen mit S und O<sub>2</sub><sup>[47]</sup>

Die Anwendung des Sauerstoffs bei Aminoarylierung erlaubt die Herstellung einiger Derivate, z. B. des 9-(p-Diethylaminophenyl)-10-methylacridiniumsalzes, die der oxidativen Kondensation mit Schwefel nicht zugänglich sind. So reagieren Dialkylamine mit voluminösen Substituenten in der Aminogruppe mit 10-Methylacridiniumiodid **11** in DMSO in der Luftatmosphäre unter Bildung entsprechender 10-Methyl-9-(p-N,N-dialkylaminophenyl)acridiniumsalze<sup>[48]</sup>. Je nach der Größe der Substituenten werden unterschiedliche Reaktionsabläufe beobachtet (Abb. 29).



**Abb. 29:** Entstehung der tiefgefärbten Iodid-Komplexe zwischen 10-Methyl-9-(N,N-dialkylaminophenyl)acridiniumiodiden und dem freien Iod (1:1) im Fall von voluminösen Substituenten in der Aminogruppe des Arylamins<sup>[48]</sup>

$I_3^-$  in Iodid-Komplexen wurde mittels der charakteristischen Bande bei 292 nm im Absorptionsspektrum nachgewiesen. Die tiefgefärbten Iodid-Komplexe lassen sich leicht mit einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung zu den gewünschten Acridiniumsalzen umsetzen<sup>[48]</sup>. Interessant ist dabei ein anderer Reaktionsmechanismus der oxidativen Aminoarylierung (Abb. 30).



**Abb. 30:** Reaktionsmechanismus der oxidativen Aminoarylierung in Anwesenheit voluminöser Substituenten in der Aminogruppe des Arylamins<sup>[48]</sup>

Die Vergrößerung der Substituenten in der Aminogruppe des Arylamins führt zur besseren Solvatisierbarkeit des protonierten Acridans **12**, das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich nach rechts, Acridane **12** werden daraufhin zu Acridanen **13**, und Iodwasserstoff zum freien Iod oxidiert.

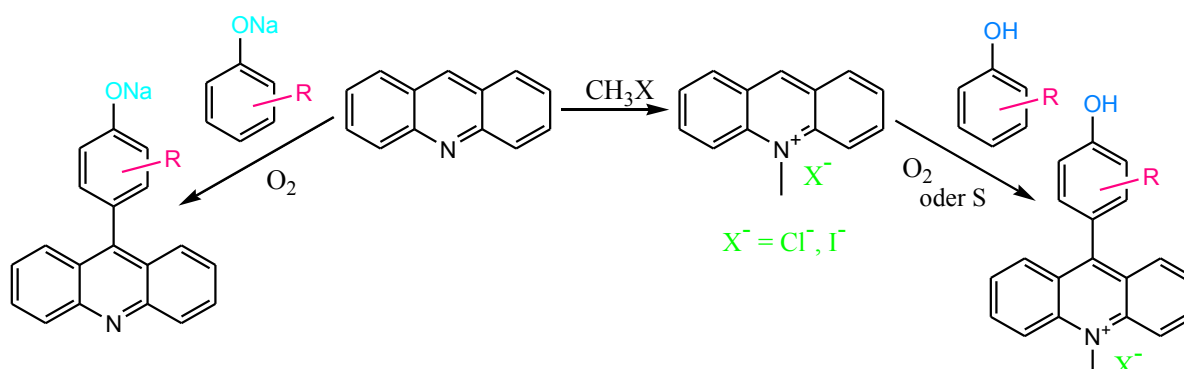
Das freie Iod dehydriert Acridane **13** schon bei Raumtemperatur zu den Iodid-Komplexen **14**. Die Acridane **13** lassen sich allerdings bei Bedarf aus dem Reaktionsgemisch isolieren und sind stabil gegenüber Oxidation mit Sauerstoff sogar beim Erhitzen<sup>[48]</sup>.

Für die oxidative Aminoarylierung nach Chupakhin sind außerdem Substituenten im Phenylring der Arylamine von großer Bedeutung. Bei Anwesenheit der Donorsubstituenten ( $\text{CH}_3$ , OH,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$ ) in der orto- oder meta-Stellung zur Aminogruppe verläuft die Kondensation mit fast genauso hohen Ausbeuten wie mit Anilin oder Arylamin. Oft lassen sich zusammen mit dem Hauptprodukt der Reaktion das Nebenprodukt Thioacridon (bzw. N-Methylthioacridon) und nicht abreagierter Acridin (bzw. N-Methylacridiniumsalz) isolieren. Je kleiner die Ausbeute des Hauptproduktes der Kondensation ist, desto höher ist der Anteil des Thioacridons<sup>[49]</sup>.

Die Donorsubstituenten in para-Stellung zur Aminogruppe blockieren den gewöhnlichen Reaktionsverlauf und die Aminoarylierung geht über die orto-Position, allerdings mit wesentlich kleineren Ausbeuten (bis zu 25 %). Solche Reaktion ist nur dann möglich, wenn die Aminogruppe selbst keine Substituenten trägt, sonst findet sie wegen sterischer Hinderung nicht statt<sup>[49]</sup>.

Die Gegenwart der Akzeptorsubstituenten im Phenylring oder am Stickstoff der Aminogruppe führt zur Desaktivierung der Arylamine und macht die oxidative Aminoarylierung nach Chupakhin nicht möglich.

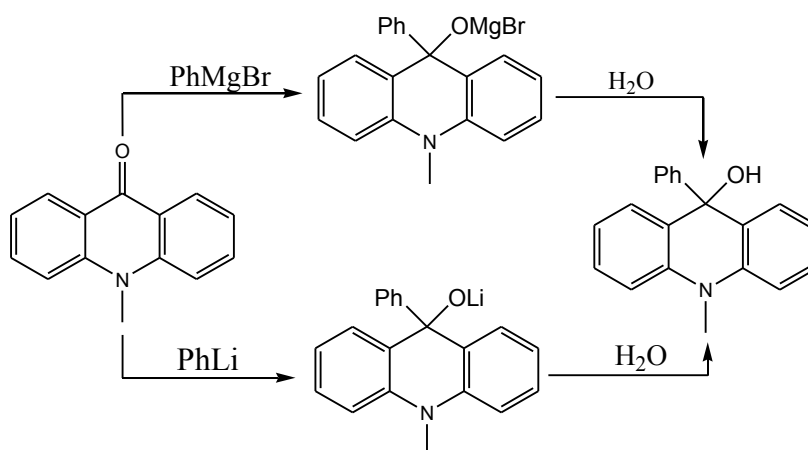
Zur Vervollständigung der Betrachtungen oxidativer Kondensationen nach Chupakhin soll hier neben der Aminoarylierung noch die Oxyarylierung erwähnt werden, die eine Reaktion zwischen Phenolen bzw. Phenolaten und quaternären Acridiniumsalzen bzw. Acridin darstellt (Abb. 31).



**Abb. 31:** Oxyarylierung nach O.N. Chupakhin

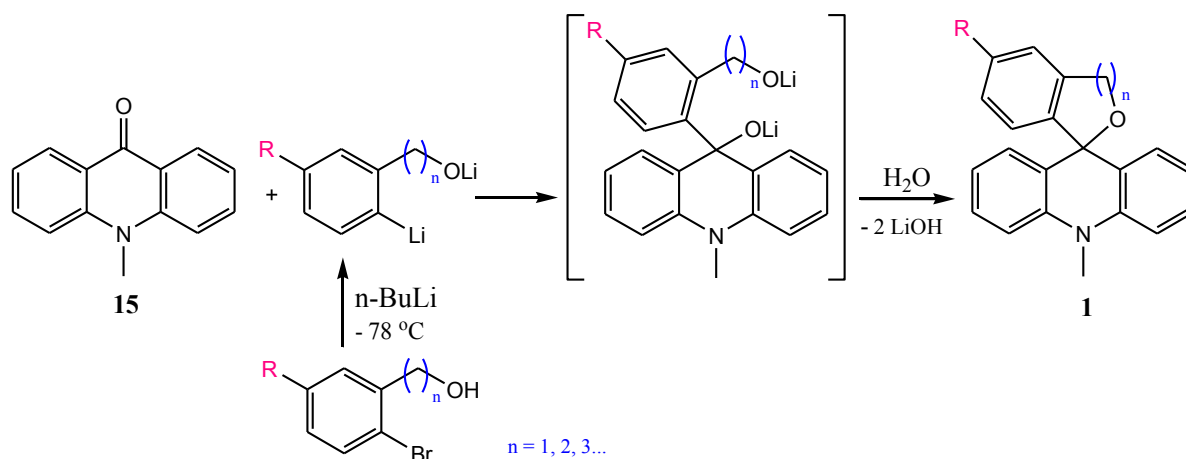
Die Ausbeuten der Oxyarylierung variieren sehr stark je nach der Art und Lage des Donorsubstituenten im Phenylring und betragen dabei 15-91 %. Der Reaktionsverlauf, der Mechanismus, die Eigenschaften und der Einfluss der Substituenten im Phenylring sind der oben ausführlich besprochenen oxidativen Aminoarylierung sehr ähnlich<sup>[51, 52]</sup>. Auf die eingehende Beschreibung der Oxyarylierung wird verzichtet, da diese Kondensation im Gegensatz zur Aminoarylierung in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet wurde.

Eine weitere aussichtsreiche und für diese Arbeit relevante Methode der Herstellung der 9-phenylsubstituierte Acridane (bzw. Acridiniumsalze) ist die metallorganische Synthese. Ausgehend vom N-Methylacridin-9-on bieten sich zwei Möglichkeiten an: Die Grignard-Reaktion mit z. B. Phenylmagnesium Bromid und eine Umsetzung mit Phenyllithium (Abb. 32).



**Abb. 32:** Herstellung des 9-Hydroxy-10-methyl-9-phenylacridans mittels metallorganischer Synthese

Die beiden Reaktionen sind seit langem aus der Literatur bekannt<sup>[53, 54]</sup> und wurden erfolgreich eingesetzt. Bei der Anwendung von Phenyllithium sind die Ausbeuten wesentlich höher und erreichen oft 92 %<sup>[54]</sup>. Im AK Abraham wurden sehr gute präparative Ergebnisse auch bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid erzielt<sup>[24]</sup>. Die in der vorliegenden Arbeit angestrebten photoschaltbaren Spiroacridane tragen jedoch mehrere funktionelle Gruppen im Phenylring, daher werden die Arbeitsbedingungen der Reaktion mit Phenyllithium (-78 °C) bevorzugt. So liefert ein ausreichend substituiertes Phenylbromid nach einem Halogen-Metall-Austausch bei der Umsetzung mit einigen Äquivalenten n-Butyllithiums funktionalisiertes Phenyllithium, das N-Methylacridon **15** nucleophil angreifen kann. Nach der Wasserzugabe entstehen dann Heterospirane mit "O" als Ringschlussatom (Abb. 33).



**Abb. 33:** Eintopfsynthese der gewünschten photoschaltbaren Spiroacridane

## 4.2 Metallorganische Eintopfsynthese der unsubstituierten Spiroacridane

Um die prinzipielle Eignung der angestrebten Spiroacridane als Photoschalter zu ermitteln, war es sinnvoll, zuerst eine Bibliothek der gewünschten Heterospirane herzustellen und zu untersuchen. Die Modellverbindungen sollen einen Einblick in die generelle Möglichkeit der heterolytischen Photodissoziation gewähren und vor allem die Aussagen über den Verlauf und die Vollständigkeit der intramolekularen Rückreaktion liefern. Ziel dieser Untersuchungen wäre ein Spiroacridan mit optimierter Kettenlänge des Seitenarms, das in ein zukünftiges Rotaxan als photoschaltbare Einheit eingebaut werden kann. Weiterhin war es wichtig, einige zusätzliche funktionelle Gruppen, die für das Anknüpfen von Spacern und Ausweichstationen in geplanten Rotaxanen von Bedeutung sind, in die Modellverbindungen einzuführen, um deren Einfluss auf die photochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Angefangen wurde die Bibliothek mit den unsubstituierten Spiroacridanen, die durch metallorganische Eintopfsynthese zugänglich sind. Im Folgenden werden diese und weitere hergestellten Heterospirane ausführlich beschrieben und diskutiert.

### 4.2.1 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] und 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman]: Synthesen, Strukturen und Eigenschaften

10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] **1a** und 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1b** stellen Modellverbindungen dar und sind die ersten zwei Vertreter der Reihe unsubstituierter Spiroacridane. Sie unterscheiden sich lediglich in die Länge der Seitenkette, die den intramolekularen Ringschluss zum Heterospiran ermöglicht. Ausgehend vom 10-Methylacridin-9-on **15** ist nur ein synthetischer Schritt nötig, um die erste bzw. die zweite spirocyclische Verbindung zu erzeugen. Das 10-Methylacridin-9-on wurde in hohen Ausbeuten (73 %) nach der im Arbeitskreis erfolgreich ausgearbeiteten Methode hergestellt. Das vinyloge Amid wurde dabei mittels *n*-Butyllithiums bei Raumtemperatur deprotoniert und anschließend mit Methyljodid methyliert (Abb. 34):

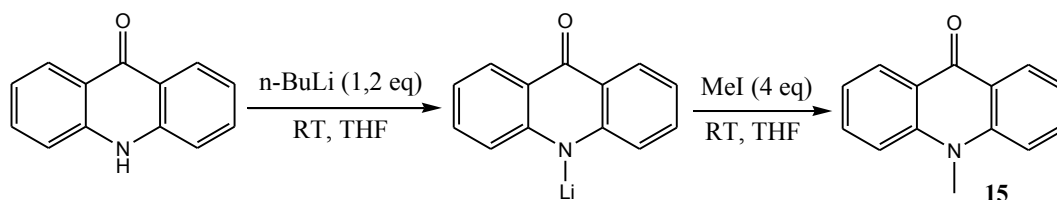


Abb. 34: N-Alkylierung des Acridin-9-ons zum N-Methylacridin-9-on

Die Eintopfsynthese zum 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] bzw. 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] verläuft dann über die Umsetzung des 10-Methylacridin-9-ons mit lithiiertem Verbindung, die nach einem Halogen-Metall-Austausch bei der Reaktion des 2-Brombenzylalkohols bzw. 2-Bromphenethylalkohols mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithiums entstanden ist. Dabei bildet sich zuerst ein Addukt, der nach der Wasserzugabe das gewünschte Spiroacridan liefern soll (Abb. 35):

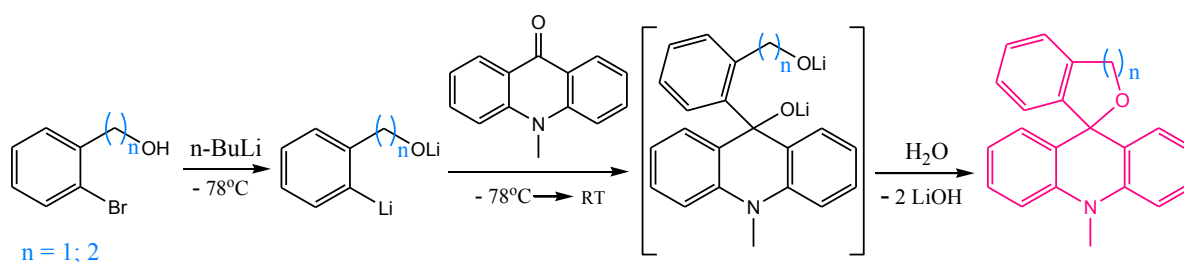


Abb. 35: Eintopfsynthese der ersten zwei Vertreter der Reihe unsubstituierter Spiroacridane

Die Umsetzung bereitet keine Schwierigkeiten, resultiert in moderaten Ausbeuten und liefert 51 % des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** und 64 % des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** (eine Verlängerung der Reaktionszeiten führt nicht zur Erhöhung der Ausbeuten). Im Gegensatz dazu ist die Reinigung der Rohprodukte keineswegs trivial und sehr aufwendig. Unter basischen Reaktionsbedingungen entsteht zuerst laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Reaktionsprodukt in Form eines Spiroacridans. Für eine effektive Reinigung des Rohproduktes sind jedoch meist die sauren Bedingungen erforderlich. Daher stellt sich während der Aufreinigung ein Gleichgewicht "Acridan-Acridinumsalz" in den Lösungen ein. Die Lage des Gleichgewichtes hängt von der Temperatur und der Art des Lösungsmittels oder Eluents ab und kann durch die Zugabe einer starken Säure (z. B.  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) oder Base geändert werden (Abb. 36):

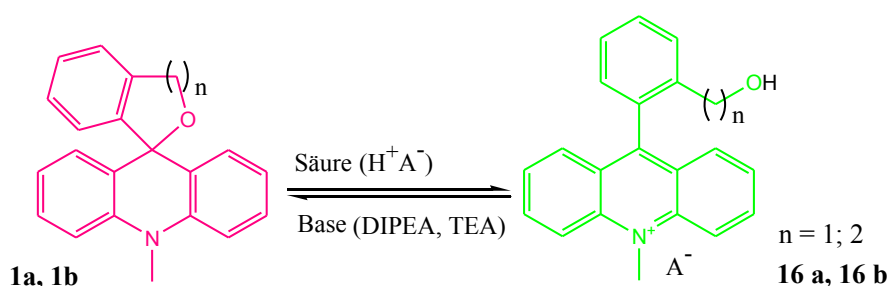


Abb. 36: Das Gleichgewicht "Acridan-Acridinumsalz"

Bei der Basenauswahl muss darauf geachtet werden, dass die Base einerseits sperrig genug ist, andererseits keine freien nukleophilen Gruppen besitzt (z. B. OH,  $\text{NH}_2$ ), um den Einbau der Base ins Acridinumsalz anstelle des Seitenarms in einer Konkurrenzreaktion zu vermeiden. Triethylamin (TEA) und Diisopropylethylamin (DIPEA) erfüllen beide Bedingungen und sind dafür gleichermaßen gut geeignet. Der Übergang vom Acridinumsalz zum Acridan wird in der Lösung für beide Verbindungen durch einen Farbumschlag charakterisiert (gelbgrün/farblos).

Die Herstellung der Reaktionsprodukte in Form eines Spiroacridans gelingt durch die Basenzugabe zum säulenchromatographisch vorgereinigten Rohprodukt und das weitere Arbeiten im neutralen oder schwach basischen Milieu (s. a. Kapitel 7.2 des Exp. Teils). Die Herstellung der Reaktionsprodukte in Form eines Acridinumsalzes erfolgt dementsprechend durch die Säurezugabe (z. B.  $\text{HPF}_6$  oder  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) zum vorgereinigten Rohprodukt und darauffolgendes Arbeiten im sauren Milieu. Beide Formen sind stabil und haben relativ hohe Schmelzpunkte. Zu beachten ist, dass die Spiroacridane, das 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] **1a** und das 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1b**, in den meisten organischen Lösungsmitteln (darunter auch Methanol) nicht ionogen sind, was für die photochemische Untersuchungen und Anwendungen besonders von Belang ist.

Allgemein ist die Stabilität des Acridinumsalzes durch die Ausbildung eines zusätzlichen aromatischen Ringes zwischen zwei flankierenden Phenylringen zu erklären<sup>[23, 24]</sup>. Dies ist möglich

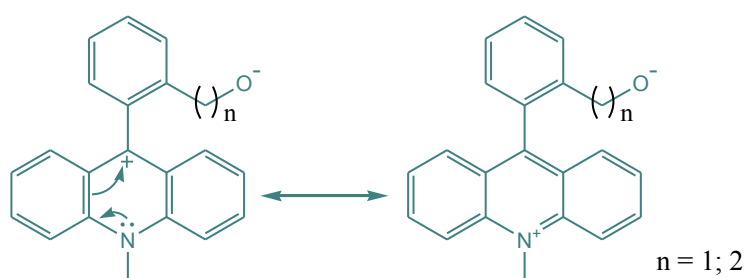


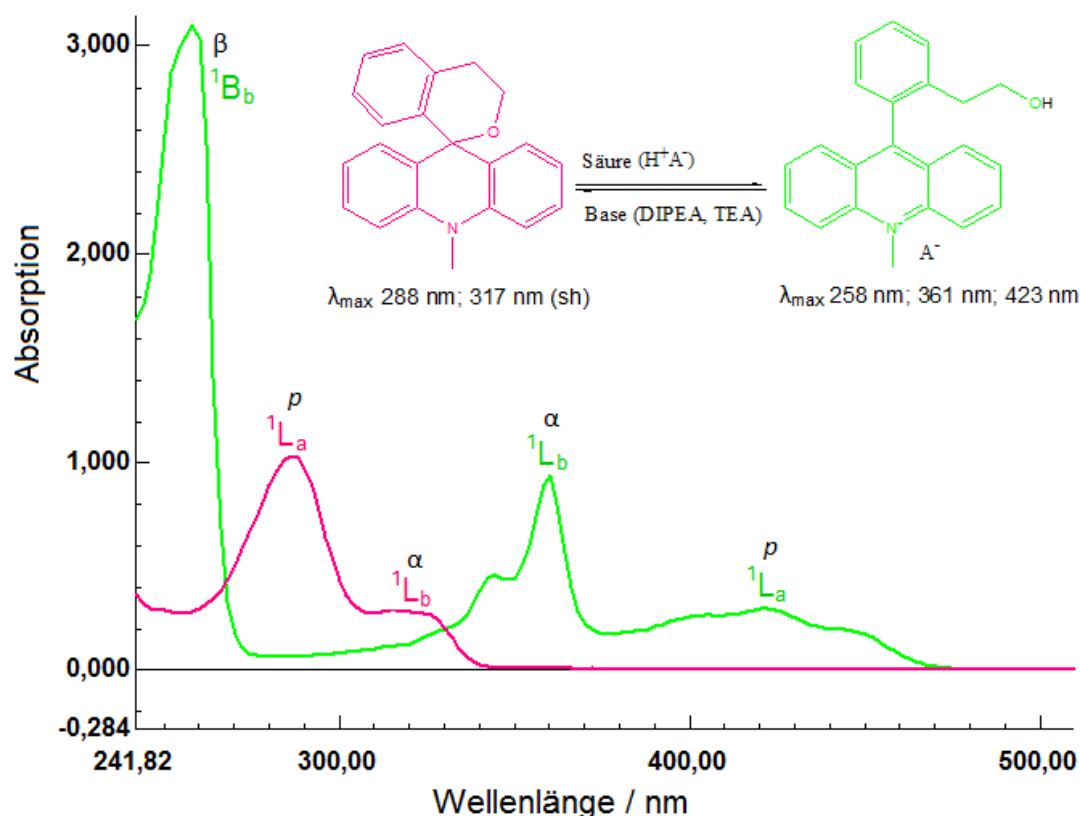
Abb. 37: Aromatische Stabilisierung des (2-(10-Methylacridinium-9-yl)phenyl)methanolates ( $n = 1$ )



durch die Teilnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Verteilung der positiven Ladung am C-9-Atom. Zwei Grenzstrukturen der Abbildung 37 machen es deutlich.

Die typischen UV/Vis-Spektren unsubstituierter Spiroacridane und entsprechender Acridiniumsalze sind in der Abbildung 38 am Beispiel des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** und des 9-(2-(2-Hydroxyethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalzes **16 b** dargestellt. Beide Absorptionsspektren zeigen mehrere  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge unterschiedlicher Energien, welche von den Eigenschaften der  $\pi$ -Elektronensysteme der Acridane und der Acridiniumsalze bestimmt sind. Zur Kennzeichnung dieser Elektronenübergänge werden zwei übliche Nomenklatorsysteme verwendet, die auf Clar<sup>[5, 55, 56]</sup> (1952) und Platt<sup>[5, 56, 57, 58]</sup> (1949) zurückgehen. Während die Clarsche Nomenklatur von der Erscheinungsform der Banden ausgeht und die Bezeichnungen  $\alpha$ -,  $p$ - und  $\beta$ -Bande verwendet, beruht die Platttsche Nomenklatur auf dem Perimetermodell und bezeichnet die gleichen Banden als  $^1L_b$ ,  $^1L_a$  und  $^1B_b$ <sup>[56]</sup>.

In den Absorptionsspektren der Spiroacridane, ähnlich wie bei allen anderen Acridanen, sind zwei  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergänge enthalten. Sie beziehen sich auf den Acridanchromophor, bei dem die  $\pi$ -Elektronen der flankierenden Benzolringe mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes koppeln<sup>[59, 60]</sup>. So entstehen zwei Absorptionsbanden: eine breite unstrukturierte energiereichere Hauptbande ( $^1L_a$  oder  $p$ -Bande) (288 nm) und eine strukturierte als Schulter auftretende energieärmere Vorbande ( $^1L_b$  oder  $\alpha$ -Bande) (317 nm) (Abb. 38). Solche genauere Klassifizierung der Übergänge des Acridans unter Anwendung der Platttschen Nomenklatur wurde von V. Zanker vorgeschlagen, theoretisch berechnet<sup>[61]</sup> und gründlich praktisch untersucht<sup>[59, 60]</sup>. Dabei wurde auch gefolgert, dass eine  $n$ - $\pi^*$ -Bande, die für Acridane als sehr schwache basische Stoffe mit dem freien



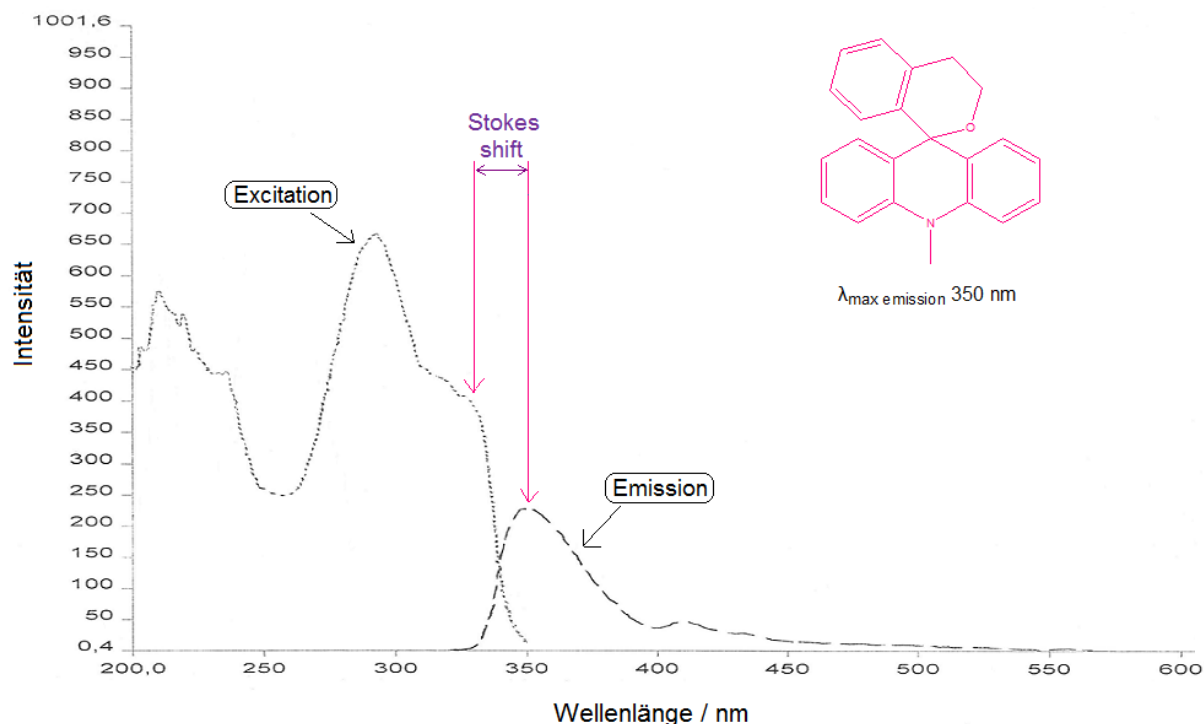
**Abb. 38:** UV/Vis-Spektren des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] (—) ( $6.2 \cdot 10^{-5}$  M) und 9-(2-(2-Hydroxyethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalzes (—) ( $6.1 \cdot 10^{-5}$  M) in MeCN bei 22 °C

Elektronenpaar am N-Atom erwartet werden könnte, entfällt<sup>[59]</sup>. Das C-Atom in 9-Stellung, das für den Ringschluss zwischen den Benzolringen im Acridankern verantwortlich ist, verfügt über eine  $sp^3$ -Bindungskonfiguration. Deswegen sind die  $\pi$ -Elektronen der Phenylgruppe von den  $\pi$ -Elektronen des Acridanchromophors vollständig isoliert. Die Phenylgruppe, wie alle anderen Substituenten in der 9-Position, kann weitgehend unabhängig absorbieren und beeinflusst das UV/Vis-Spektrum des Acridans nicht. Eine Verlängerung der Seitenkette oder einer anderen Strukturveränderung an der Phenylgruppe in der 9-Position spielen dabei keine Rolle. Dementsprechend sind die Absorptionsspektren aller Acridane (cyclischer sowie nicht cyclischer) fast identisch und zeigen ähnliche Absorptionsmaxima<sup>[17, 59, 60, 62, 63, 64]</sup>. Generell absorbieren alle Acridane ausschließlich im UV-Bereich, was die Farblosigkeit von deren Lösungen bedingt.

Das UV/Vis-Spektrum des Acridiniumsalzes zeichnet sich laut V. Zanker<sup>[65]</sup> durch drei charakteristische Bandengruppen aus:  $^1B_b$  ( $\beta$ -Bande),  $^1L_b$  ( $\alpha$ -Bande) und  $^1L_a$  ( $p$ -Bande). Die Absorptionsmaxima liegen bei 258 nm, 361 nm und 423 nm. Wegen zunehmender Annelierung im Acridiniumsalz im Vergleich zum Acridan vergrößert sich das chromophore System,  $\alpha$ - und  $p$ -Banden verschieben sich zu längeren Wellen. Die  $p$ -Bande überholt dabei die  $\alpha$ -Bande, die  $\alpha$ -Bande gewinnt an Intensität und behält ihre Feinstruktur (Abb. 38). Die vergrößerte Anzahl der konjugierten Bindungen erniedrigt die Energie der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge, das Spektrum reicht bis in den sichtbaren Bereich, und das Acridiniumsalz erscheint gelbgrün. Die zwei strukturierten langwelligen  $\alpha$ - und  $p$ -Banden bei 361 nm und 423 nm sind typisch für den Acridiniumchromophor und zeigen, dass der erste angeregte Singulettzustand überwiegend in diesem Teil des Moleküls lokalisiert ist<sup>[66, 67]</sup>. Die Situation kann sich jedoch drastisch ändern durch Einführung starker Elektronendonator-Substituenten in die Phenylgruppe in der 9-Position. Infolge einer intramolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen der elektronenreichen 9-Aryl-Einheit und der elektronenarmen Acridinium-Einheit verändert sich die Natur des ersten angeregten Singulettzustandes, und es erfolgt eine Zustandsumkehrung vom lokalisierten angeregten Zustand des Acridiniumchromophors zum delokalisierten Charge-Transfer-Zustand niedrigerer Energie<sup>[66, 67]</sup>. Im Absorptionsspektrum erscheint dann eine zusätzliche breite strukturlose Bande, die relativ zur Acridiniumabsorption bathochrom verschoben ist. Die Ausprägung des internen Charge-Transfer-Übergangs hängt allerdings von der Art und Donatorstärke des Substituenten in der 9-Aryl-Einheit ab<sup>[68]</sup>. Bei Anwesenheit von Amino- oder Dimethylaminogruppe zum Beispiel, taucht eine neue Bande bei 560 nm auf<sup>[17, 67, 68]</sup>. Wird die Phenylgruppe in der 9-Position mit der Methoxygruppe substituiert, erfährt die  $p$ -Bande eine Rotverschiebung von 12 nm und erscheint bei 435 nm<sup>[17]</sup>. Ist die Phenylgruppe jedoch mit einer Triethylenglykolkette substituiert, wird die bathochrome Verschiebung der  $p$ -Bande noch stärker ausgeprägt. Interessant ist, dass aufgrund der delokalisierten Natur des Charge-Transfer-Zustandes, die Einführung eines weiteren Substituenten in die 9-Aryl-Einheit (z. B.  $CH_3$ -Gruppe oder einer Seitenkette) die molare Absorption und die Rotverschiebung der CT-Bande<sup>[66]</sup> deutlich verringert, was für die in dieser Arbeit hergestellten Acridiniumsalze der Fall ist (für konkrete Beispiele siehe nächste Kapitel). Für die Absorptionsspektren der unsubstituierten 9-Arylacridiniumsalze ist die Anwesenheit einer Seitenkette jedoch nicht von Bedeutung, genauso wie das Vorhandensein unterschiedlicher Gegenionen wie  $Cl^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $CH_3COO^-$ .

Die unsubstituierten Spiroacridane, ähnlich wie alle anderen Acridane, sind fluoreszenzfähig. Ihre Fluoreszenzspektren, genauso wie die Absorptionsspektren, sind identisch. Sie geben die Emission des Acridanchromophors wieder und sind unabhängig von den Substituenten in der 9-Position<sup>[59, 60]</sup>.

Hier sind sie am ausgewählten Beispiel des Spirodihydropyrans dargestellt (Abb. 39). Bei Normaltemperatur liegt das Emissionsmaximum bei ca. 350 nm<sup>[62]</sup>, bei Tieftemperatur (-183 °C)<sup>[60]</sup> werden die Fluoreszenzspektren deutlich strukturierter und zeigen zwei Emissionsmaxima bei 348 nm und 365 nm. Somit beträgt die Stokes'sche Verschiebung bei Normaltemperatur ca. 20 nm und liegt in dem für Acridane typischen Bereich.

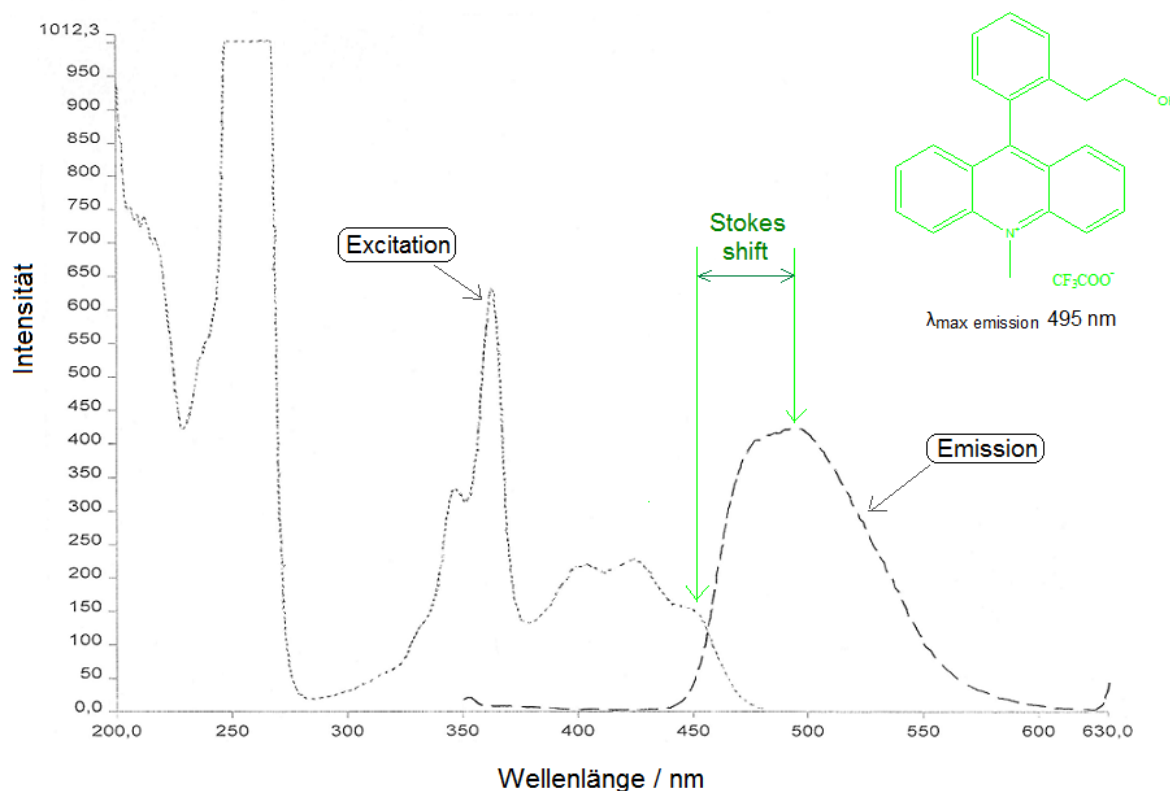


**Abb. 39:** Anregungs- (.....) und Emissionsspektren (-----) des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** in **MeCN** bei 22 °C. (Anregungsspektrum basiert auf der Fluoreszenz bei 350 nm, Emissionsspektrum beruht auf der Absorption bei 330 nm).

Es ist allgemein bekannt, dass die Fluoreszenz immer vom niedrigsten Energieniveau des ersten erlaubten angeregten Zustandes, vom  $S_1$ , emittiert wird<sup>[5]</sup>. Da die meisten Photoreaktionen, so, wie z. B. die Photoheterolysereaktion der 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane<sup>[22, 25, 62, 63, 64]</sup> und Acridinspiropyrene<sup>[14]</sup>, auch aus dem  $S_1$ -Zustand verlaufen<sup>[27]</sup>, können die Fluoreszenzspektren dabei hilfreich sein, festzustellen, wie die geplante heterolytische Photodissoziation vonstatten gehen kann: adiabatisch oder diabatisch<sup>[22, 62]</sup>. Die Fluoreszenzspektren der Spiroacridane, ähnlich wie die Spektren nicht cyclischer 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane, enthalten nur die Emissionsbande des Acridans und keine Emissionsbande des Acridiniumsalzes (Abb. 39). Dementsprechend kann erwartet werden, dass das Produkt der Photoheterolysereaktion, das Acridiniumion, gleich im Grundzustand entsteht und dass die Photoreaktion, ähnlich wie die meisten Photoreaktionen<sup>[27]</sup>, diabatisch verläuft. Dies kann unter anderem durch die Donatoreigenschaften der Abgangsgruppe bedingt sein<sup>[22]</sup>.

Ebenso verfügen alle Acridane über eine intensiv blaue Phosphoreszenz, die allerdings nur bei genügend tiefen Temperaturen (-183 °C) in den dann erstarrten Lösungen auftritt. Ihre mittlere Lebensdauer liegt im Sekundenbereich. Die Emissionsbanden sind fein strukturiert und zeigen ihre Maxima bei 410 nm und 437 nm<sup>[60]</sup>. Die Phosphoreszenzspektren der Spiroacridane wurden jedoch nicht gemessen, da sie für die vorliegende Arbeit nicht relevant sind.

Acridiniumsalze der unsubstituierten Spiroacridane, genauso wie alle anderen Acridiniumsalze, die keine starken Elektronendonator-Substituenten in der Phenylgruppe in der 9-Position tragen, fluoreszieren. Ihre Fluoreszenzspektren sind fast identisch und zeigen die Emission des lokalisierten angeregten Zustandes des Acridiniumchromophors (Abb. 40). Sie sind unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels und ähneln den Fluoreszenzspektren des N-Methylacridiniumions<sup>[68]</sup>. Die Lebensdauer der Fluoreszenz liegt dabei im Nanosekundenbereich. Im Acetonitril bei Raumtemperatur liegt das Emissionsmaximum normalerweise bei ca. 500 nm<sup>[62, 68]</sup>. Das 9-(2-(2-Hydroxyethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalz **16 b** weist das Emissionsmaximum bei 495 nm vor. Die Stokes'sche Verschiebung beträgt in diesem Fall ca. 45 nm (Abb. 40):

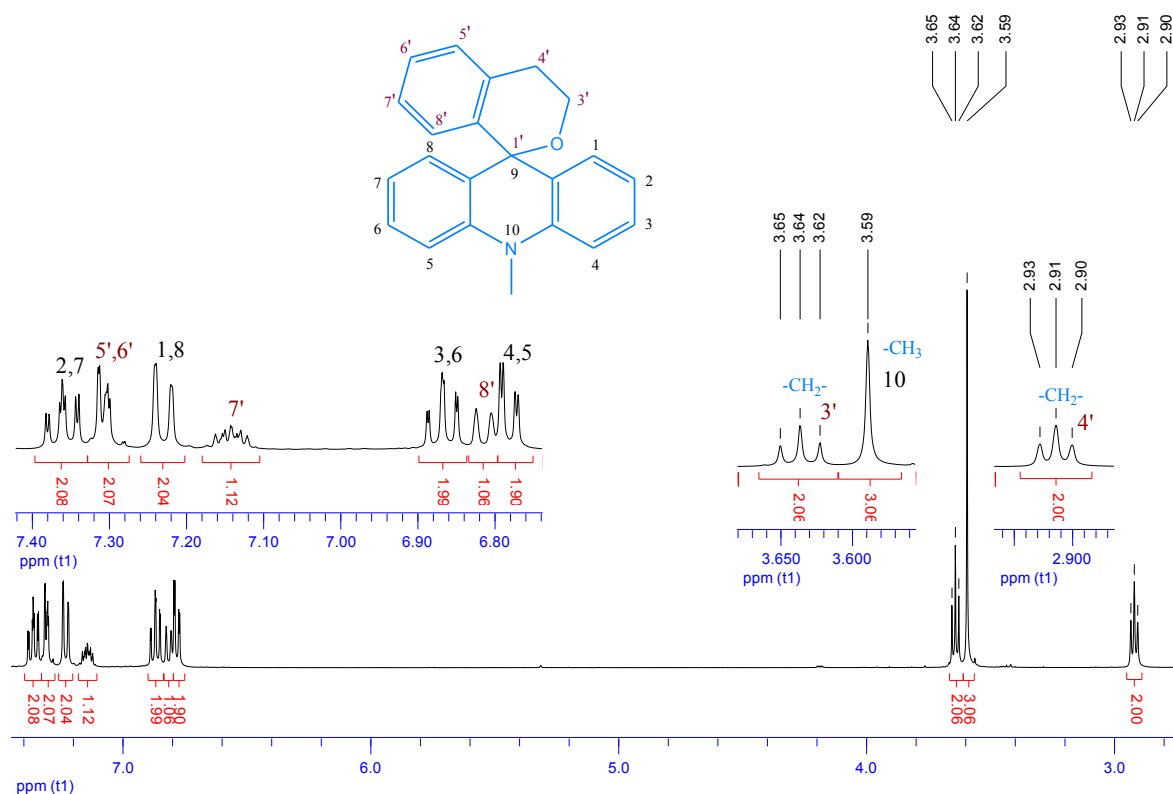


**Abb. 40:** Anregungs- (.....) und Emissionsspektren (-----) des 9-(2-(2-Hydroxyethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalzes **16 b** ( $E_{361} = 0.032$ ) in **MeCN** bei 22 °C. (Anregungsspektrum basiert auf der Fluoreszenz bei 500 nm, Emissionsspektrum beruht auf der Absorption bei 420 nm).

Wichtig ist zu erwähnen, dass die Einführung starker Elektronendonator-Substituenten in die Phenylgruppe in der 9-Position zur kompletten Löschung der Fluoreszenz in Lösungen bei Raumtemperatur führt<sup>[17, 67, 68]</sup>. Dies ist durch die Veränderung der Natur des ersten angeregten Singulettzustandes zu erklären<sup>[67]</sup>. Die Deaktivierung des lokalisierten angeregten Zustandes des Acridiniumions wird von einem sehr schnellen Elektronentransfer (ca. 1 ps) zwischen der elektronenreichen 9-Aryl-Einheit und der elektronenarmen Acridinium-Einheit begleitet, der zum delokalisierten Charge-Transfer-Zustand führt<sup>[68]</sup> und die Fluoreszenz löscht. In dem Fall von den Aminosubstituenten kann die Fluoreszenzlöschung jedoch durch die Protonierung aufgehoben werden<sup>[66, 67]</sup>, da die gesamte Elektronendichte des Arylsubstituenten stark herabgesetzt wird. Erwähnenswert ist auch die Tatsache, dass die Fluoreszenzspektren der 9-Arylacridiniumsalze mit verschiedenen Gegenionen (Cl<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) im Gegensatz zu den Absorptionsspektren

sich voneinander unterscheiden<sup>[24]</sup>. Der Unterschied liegt in der Form und relativen Intensität der Emissionsbande sowie in der Lage des Emissionsmaximums.

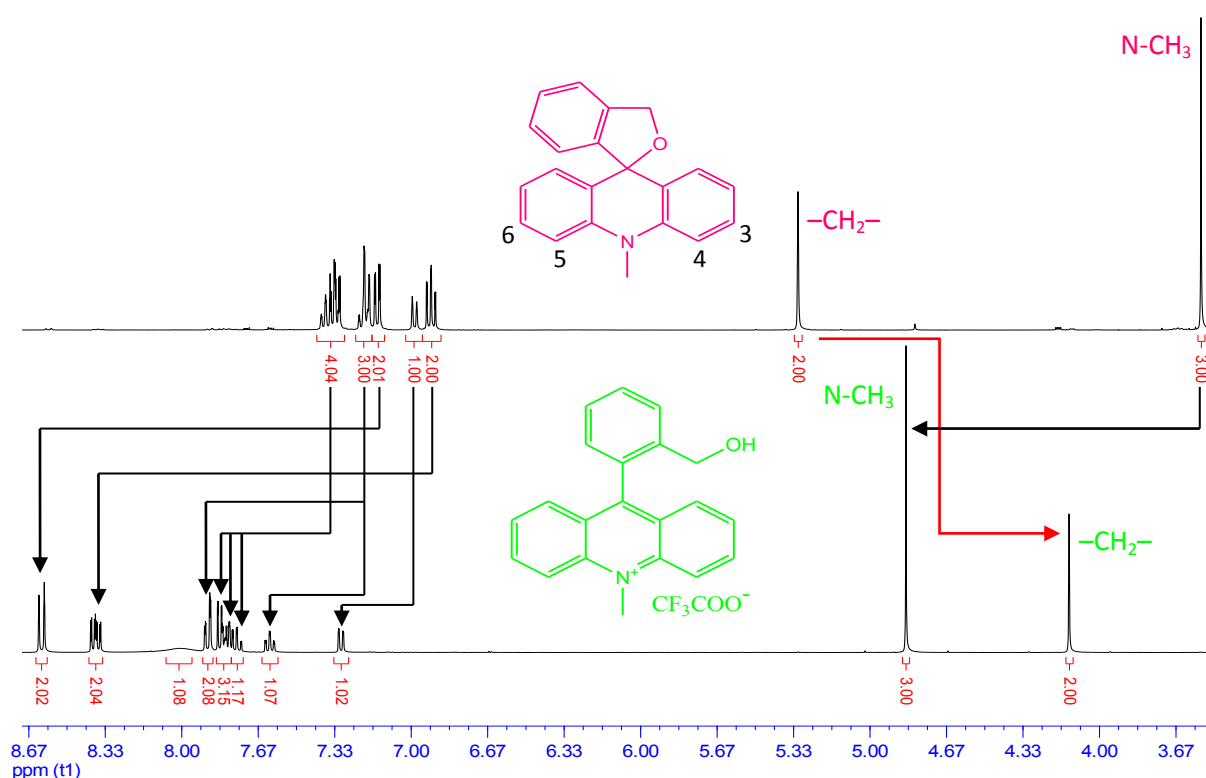
Die Strukturen der unsubstituierten Spiroacridane konnten auch anhand von NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden (Abb. 41 und 42). Die Abbildung 41 zeigt beispielweise das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Spirodihydropyrans:



**Abb. 41:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1b** in CD<sub>3</sub>CN (400 MHz)

Dem Spektrum ist zu entnehmen, dass die Protonensignale des aromatischen Bereiches im Intervall  $\delta = 6.76 - 7.40$  ppm liegen. Dabei sind sowohl die Signalsätze des Acridanringes, als auch die des Phenylringes gut zu erkennen. Die Wasserstoffsignale der Methylgruppe am Stickstoffatom erscheinen bei 3.59 ppm, was für die in dieser Arbeit hergestellten Spiroacridane charakteristisch ist. Die Protonensignale der Methylengruppen der Seitenkette stellen zwei Triplets mit einer Kopplungskonstante  $^3J_{HH} = 5.5$  Hz dar und liegen im Hochfeld bei 2.91 ppm und 3.64 ppm.

Besonders interessant erscheint jedoch der direkte Vergleich zwischen den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eines Spiroacridans und seines Acridiniumsalzes. Am Beispiel des Spirodihydrofurans **1a** und des 9-(2-(Hydroxymethyl)-phenyl)-10-methylacridiniumtrifluoroacetates **16 a** sind sie in der Abbildung 42 dargestellt. Alle Tieffeldverschiebungen sind mit schwarzen Pfeilen markiert, die Hochfeldverschiebungen sind rot gekennzeichnet:

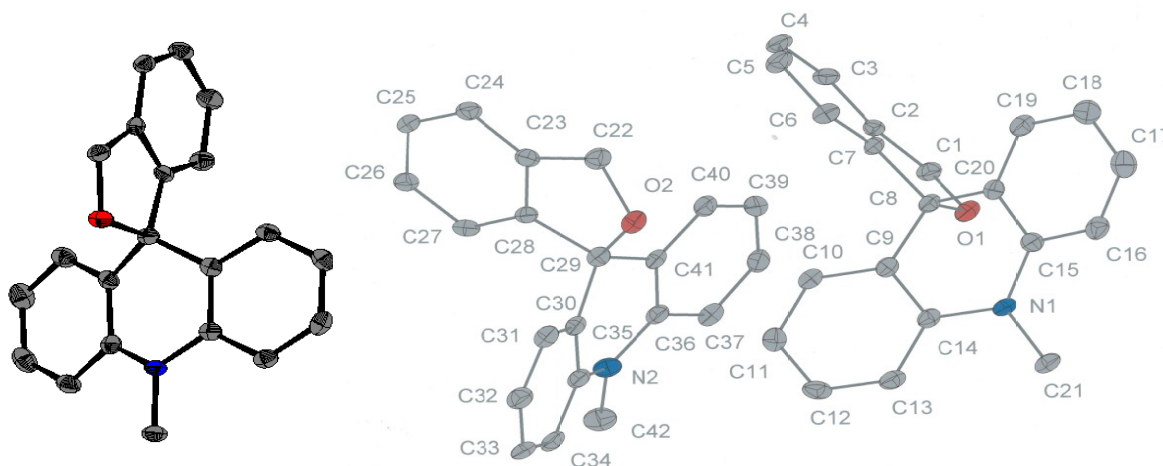


**Abb. 42:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** und 9-(2-(Hydroxymethyl)-phenyl)-10-methylacridiniumtrifluoroacetates **16a** im Vergleich (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

Die aromatischen Wasserstoffsignale des Spiroacridans liegen zwischen  $\delta = 6.91 - 7.42$  ppm, während die des Acridiniumsalzes eine starke, durch die Anwesenheit der positiven Ladung im Ringsystem bedingte, Tieffeldverschiebung erfahren und zwischen  $\delta = 7.31 - 8.61$  ppm erscheinen. Besonders deutlich ist diese Verschiebung für die 4,5- und für 3,6-Protonen des Acridiniumsalzes ( $\Delta\delta = 1.5$  ppm jeweils). Die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom sind beim Acridiniumsalz im Vergleich zum Acridan entschirmt und zu höheren Werten verlegt ( $\Delta\delta = 1.3$  ppm). Die Protonen der Methylengruppe am Seitenarm erfahren eine Hochfeldverschiebung, deren Größe jedoch sehr von der Art der Gegenionen des Acridiniumsalzes abhängt und 1.2 ppm für  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , 0.7 ppm für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{PF}_6^-$  ergibt.

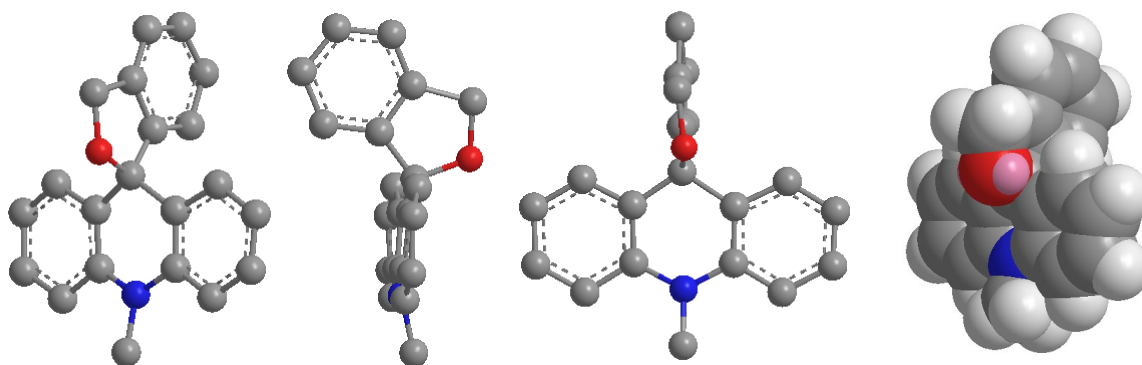
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der unsubstituierten Spiroacridane zeigen unter anderem einen für derartige Spiroverknüpfung charakteristischen Peak des Spiroatoms (C-9/1'). Für Spirodihydrofuran liegt er bei 86.8 ppm unabhängig von dem Lösungsmittel, für Spirodihydropyran ist er um 10 ppm hochfeldverschoben und befindet sich bei 77.4 ppm in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und bei 76.9 ppm in  $\text{CDCl}_3$  (was ihn im deuterierten Chloroform nicht sofort bemerkbar macht).

Die Struktur der Spiroacridane konnte ebenfalls durch röntgenographische Untersuchung am Einkristall bestätigt werden<sup>[69]</sup>. So wird aus der Kristallstruktur des Spirodihydrofurans ersichtlich, dass der 1,3-Dihydroisobenzofuranring (Phthalan), wie erwartet, senkrecht zur Acridanringebene steht (Abb. 43):



**Abb. 43:** Kristallstruktur von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] **1a**

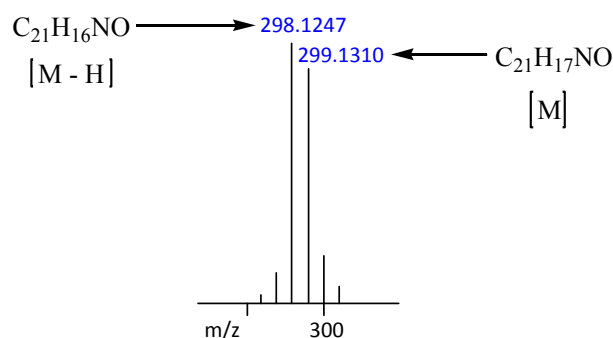
Ähnliche Ergebnisse lieferten auch MM2-Berechnungen für das 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]. Die daraus resultierte Struktur des Fünfringheterospirans stimmt mit den Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse überein (Abb. 44):



**Abb. 44:** Die mit MM2 berechnete Struktur des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]: Front- und Seitenansichten

Interessante Erkenntnisse liefern die hochaufgelösten Elektronenstoßionisation-Massenspektren der unsubstituierten Spiroacridane. Sie zeigen neben dem Molekülpeak des Spiroacridans ( $[M]$ ) einen weiteren Kationenpeak ( $[M-H]$ ) kleinerer Masse, dessen Intensität jedoch größer sein kann, als die des Molekülpeaks (Abb. 45). Derselbe Kationenpeak tritt beispielsweise als Hauptpeak auf dem ESI-Massenspektrum des 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehyds (H-Acridans) auf, das zugleich das Nebenprodukt der Photoheterolyse des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] darstellt (s. dazu Kapitel 4.3.2 und 4.3.3). Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das angesprochene H-Acridan hier thermisch gebildet werden kann.

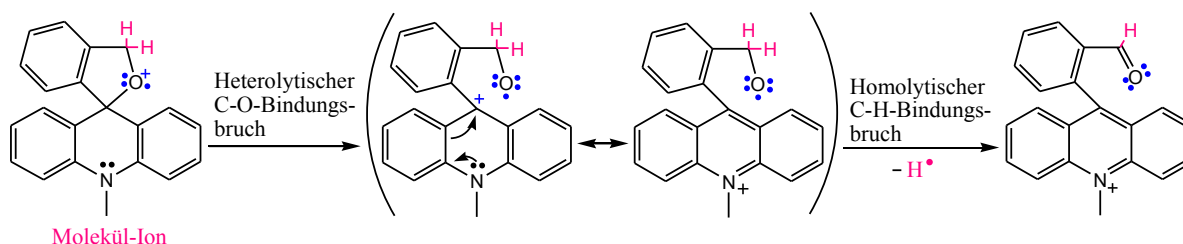
Die Anwesenheit dieses Kationenpeaks im EI-Massenspektrum kann vermutlich durch die zu hohe Energie des Elektronenstrahls (70 eV) erklärt werden, die mehrfach größer ist als es für die Ionisierung des Moleküls (6-15 eV) notwendig ist und zu einer schnellen Fragmentierung des durch Elektronenbeschuss erzeugten Molekül-Ions noch in der Ionenquelle führt. Dabei können die



**Abb. 45:** Schematische Darstellung eines Fragmentes des EI-HRMS von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] **1a**

Spiroacridane, ähnlich wie die nicht cyclische 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane, als Ether betrachtet werden<sup>[22]</sup> und dem Fragmentierungsmuster eines Ethers unterliegen. So wird der Elektronenbeschuss zunächst am wahrscheinlichsten eines der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffes verschieben und es entsteht ein Molekül-Ion (Radikalkation) wie es in der Abbildung 46 gezeigt wird. (Gemerkt sei, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom nicht beeinträchtigt wird, da es mit den  $\pi$ -Elektronen der flankierenden Benzolringe koppelt.) Die darauffolgende Fragmentierung des resultierenden Molekül-Ions kann dann auf zwei prinzipiellen Wegen geschehen: durch eine heterolytische C-O-Bindungsspaltung und durch eine homolytische C-C-Bindungsspaltung in der  $\alpha$ -Position<sup>[70]</sup>. Eine weitere homolytische Bindungsspaltung der zwei Atome ähnlicher Elektronegativität (z. B. C-H-Atome) ist auch nicht auszuschließen<sup>[70]</sup>.

Bei den unsubstituierten Spiroacridanen vollziehen sich vermutlich zwei verschiedene Fragmentierungen auf einem Schritt: ein heterolytischer C-O-Bindungsbruch, der zu einem durch die Ausbildung eines zusätzlichen aromatischen Ringes stabilisierten Kation führt, und ein homolytischer C-H-Bindungsbruch am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, der die Bildung einer Carbonylgruppe zur Folge hat. Infolgedessen entsteht ein stabiles langlebiges Kation mit der Masse 298.1247, das im Massenspektrum auftritt (Abb. 46):



**Abb. 46:** Hypothetische Vermutung zur Fragmentierung des Molekül-Ions, die zu einem Kation mit der Masse 298.1247 und Summenformel  $C_{21}H_{16}NO$  führen

Im EI-Massenspektrum des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** fällt die Intensität des entsprechenden Kationenpeaks etwas kleiner aus und bildet ungefähr ein Drittel der Intensivität des Molekülpeaks. Substitution der beiden Wasserstoffatome der Seitenkette des Spiroacridans mit zwei Methylgruppen, wie bei dem 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1d** und dem 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1f**, führt zu fast komplettem Verschwinden des oben beschriebenen Kationenpeaks im EI-Massenspektrum.



#### 4.2.2 Versuche zur Herstellung von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepan]

Es wurde versucht, eine weitere Modellverbindung der Reihe der unsubstituierten Spiroacridane mit etwas verlängerter Seitenkette herzustellen, um den Einfluß der Vergrößerung des Heterospiranringes auf das photochemische Verhalten zu untersuchen. Da die entsprechende Vorstufe für die metallorganische Eintopfsynthese, das 3-(2-Bromphenyl)propan-1-ol **18**, käuflich nicht zu erwerben war, wurde sie ausgehend von o-Brombenzylbromid synthetisiert. Zuerst wurde im Rahmen der Malonestersynthese die o-Bromphenylpropansäure **17** nach der Vorschrift von H. J. Reich et al.<sup>[71]</sup> hergestellt. Die anschließende Reduktion mit Lithiumalanat führte zum 3-(2-Bromphenyl)-propan-1-ol **18** (Abb. 47):

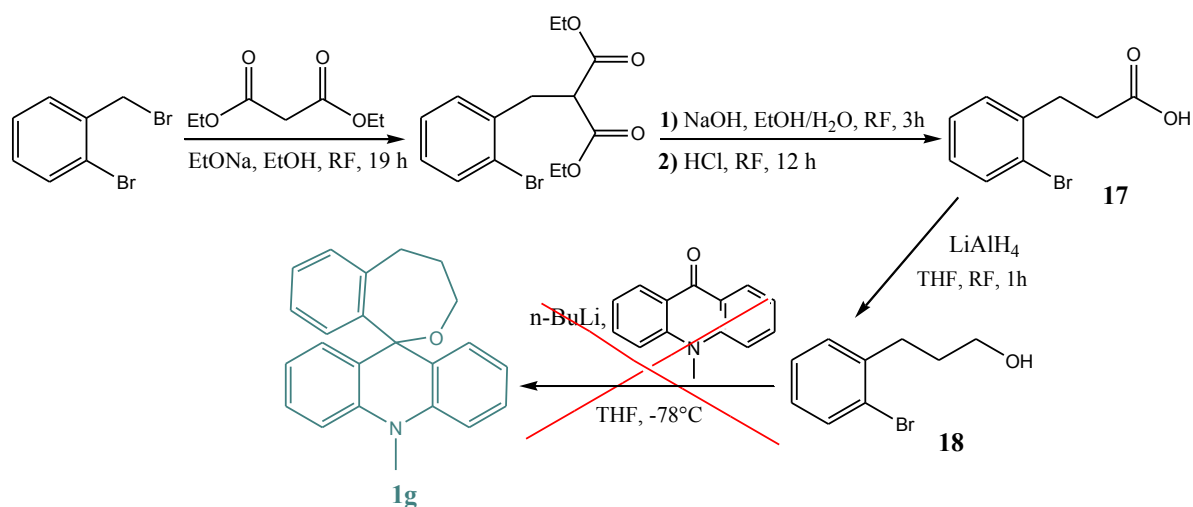


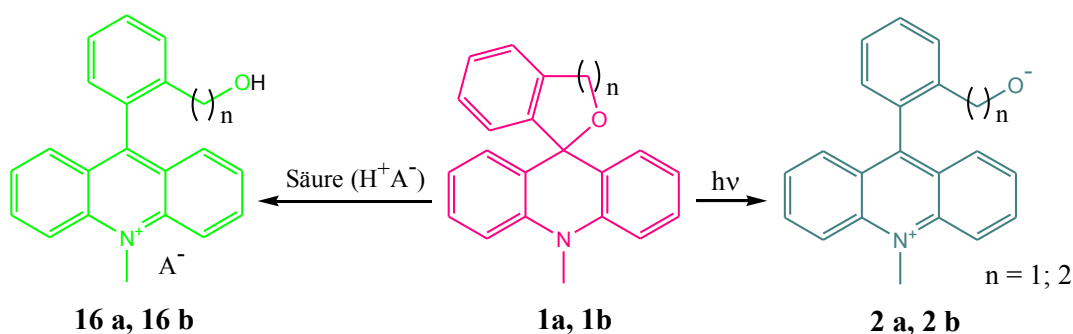
Abb. 47: Syntheseroute zur Herstellung von Siebenringheterospiran

Die Umsetzung des 3-(2-Bromphenyl)-propan-1-ols mit n-Butyllithium und N-Methylacridon in der metallorganischen Eintopfsynthese lieferte ein Rohprodukt, das während der Aufarbeitung eine für alle in dieser Arbeit hergestellten Acridiniumsalze typische gelbgrüne Farbe zeigte. Nach der Behandlung des säulenchromatographisch vorgereinigten Rohproduktes mit einer Base (TEA und DIPEA) konnte jedoch keine Bildung der spirocyclischen Verbindung nachgewiesen werden. Daraufhin kann vermutet werden, dass der Ringschluss zum Siebenringheterospiran sterisch gehindert wird. Diese Vermutung konnte dann später mit einem anderen Beispiel bestätigt werden.

## 4.3 Photochemie der unsubstituierten Spiroacridane

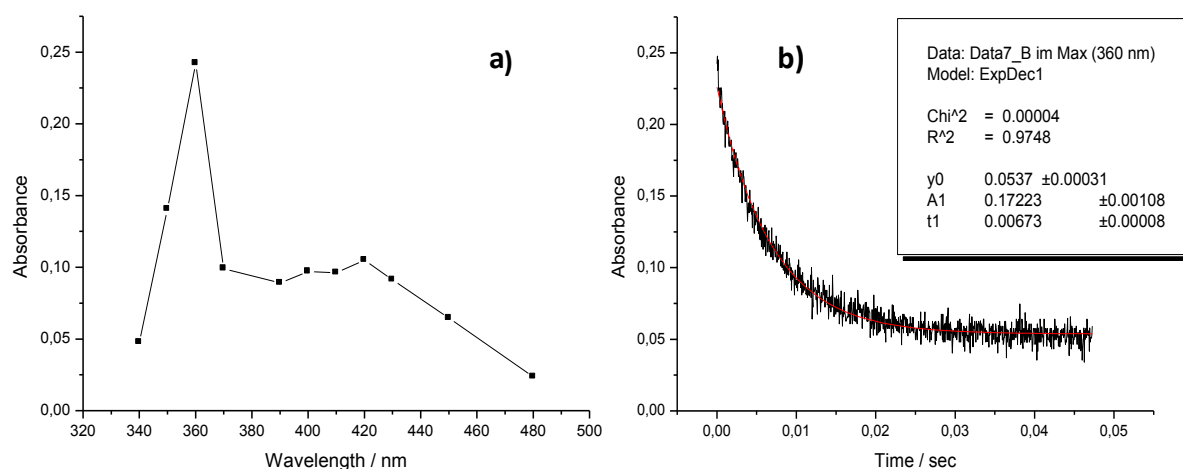
### 4.3.1 Photoschaltbarkeit der unsubstituierten Spiroacridane

Im Laufe der photochemischen Untersuchungen an unsubstituierten Spiroacridanen wurde festgestellt, dass diese Modellverbindungen unter Lichteinwirkung bei Raumtemperatur in polaren protischen (MeOH, EtOH, i-PrOH) sowie in polaren aprotischen (MeCN) Lösungsmitteln einer Photoheterolyse unterliegen. Die Photoheterolyse findet im gleichen Maße unter aeroben und anaeroben Bedingungen statt. Im Gegensatz zu der heterolytischen Photodissoziation nicht cyclischer 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane<sup>[22, 24, 25, 64]</sup> resultiert sie nicht in den Acridiniumsalzen, die durch die Säurezugabe zu Acridanen bzw. Spiroacridanen zugänglich sind, sondern in den zwitterionischen Acridiniumverbindungen (Abb. 48).

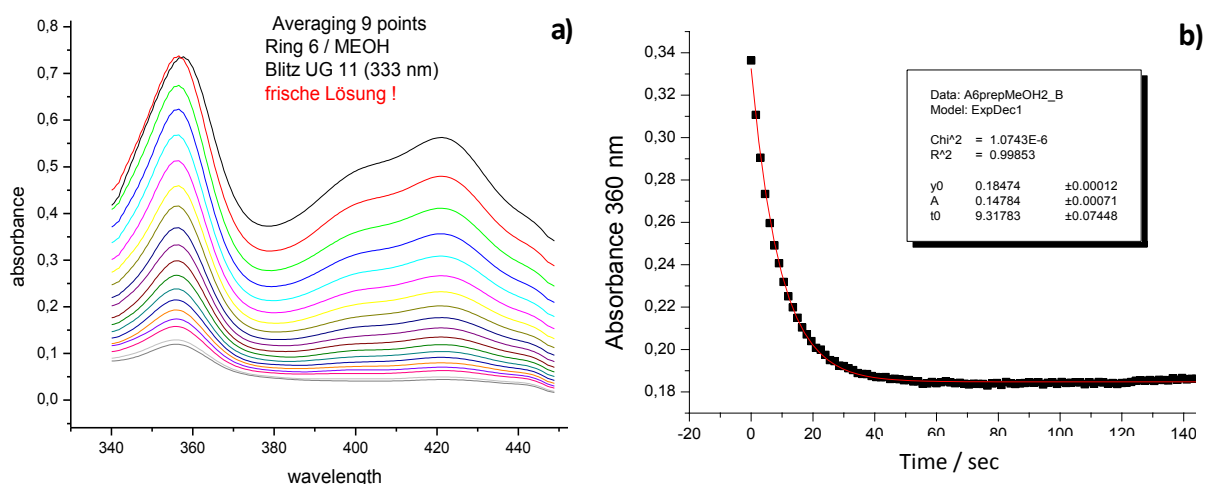


**Abb. 48:** Entstehung der protonierten Acridiniumsalze und zwitterionischer Acridiniumverbindungen aus den Spiroacridanen

Die Bildung der transienten Acridiniumverbindungen nach der photochemischen Anregung kann z. B. mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 49, 50, 51). Abklingkurven der Kinetik-Messungen zeigen dabei den Abbau der Extinktion bei 360 nm, einem der charakteristischen Absorptionsmaxima des Acridinium-Intermediats, und erlauben Aussagen über die Lebensdauer der transienten Verbindungen (Abb. 49 b), 50 b) und 51 b)). So befinden sich die Lebensdauern der Acridinium-Intermediate im Millisekunden- und Sekundenbereich, je nach der

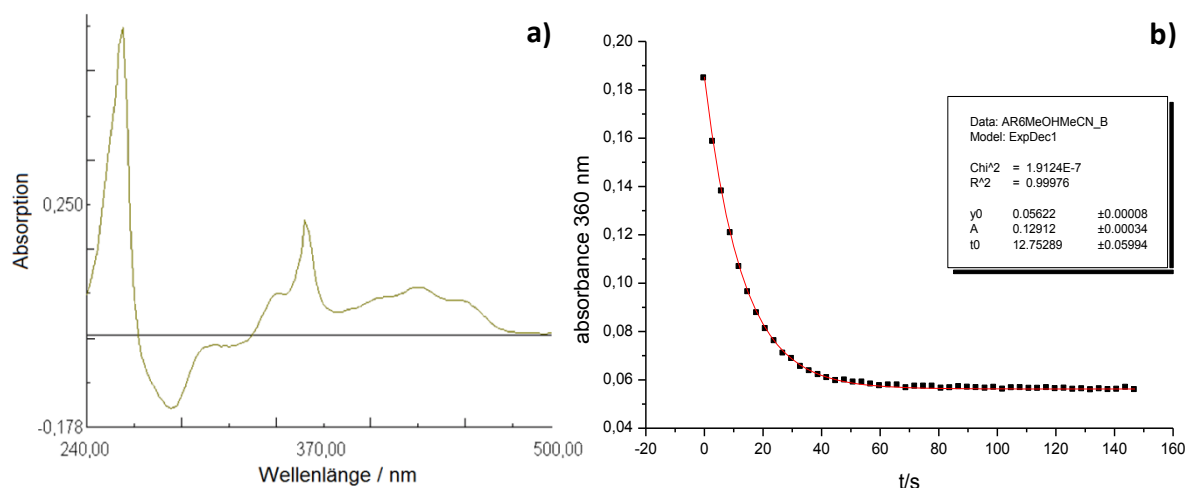


**Abb. 49:** Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen ( $\mu$ s-flash, 330 nm) der Photoheterolyse des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** in **MeOH** **a)** ein Fragment des Absorptionsspektrums der transienten Acridiniumverbindung **b)** Abklingkinetik der transienten Acridiniumverbindung bei 360 nm



**Abb. 50:** Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen ( $\mu$ s-flash, 330 nm) der Photoheterolyse des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** in MeOH **a)** Zeitentwicklung der Absorptionsspektren des Acridinium-Intermediats nach der Anregung bei 333 nm (Fragment) **b)** Abklingkurve der Absorption bei 360 nm der transienten Acridiniumverbindung

Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Kettenlänge des Seitenarms<sup>[69]</sup>. Während die Lebensdauer des zwitterionischen Produktes des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] mit der der Acridiniumsalze der 9-Alkoxy-9-aryl-10-methylacridane vergleichbar ist und Sekunden beträgt (im Methanol beispielsweise 9 s) (Abb. 50 b)), ist die Lebensdauer des Zwitterions des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] wesentlich kürzer und liegt im Millisekundenbereich (z. B. 7 ms in Methanol) (Abb. 49 b)). Solche kurzlebige Acridinium-Intermediate lassen sich mit Hilfe einer Flashphotolyse (Kurzzeitspektroskopie) erfassen (Abb. 49 und 50). Den entsprechenden Absorptionsspektren (Abb. 49 a) und 50 a)) kann z. B. entnommen werden, dass die Absorptionsmaxima der zwitterionischen Acridiniumverbindungen **2 a** und **2 b** gegenüber denen der

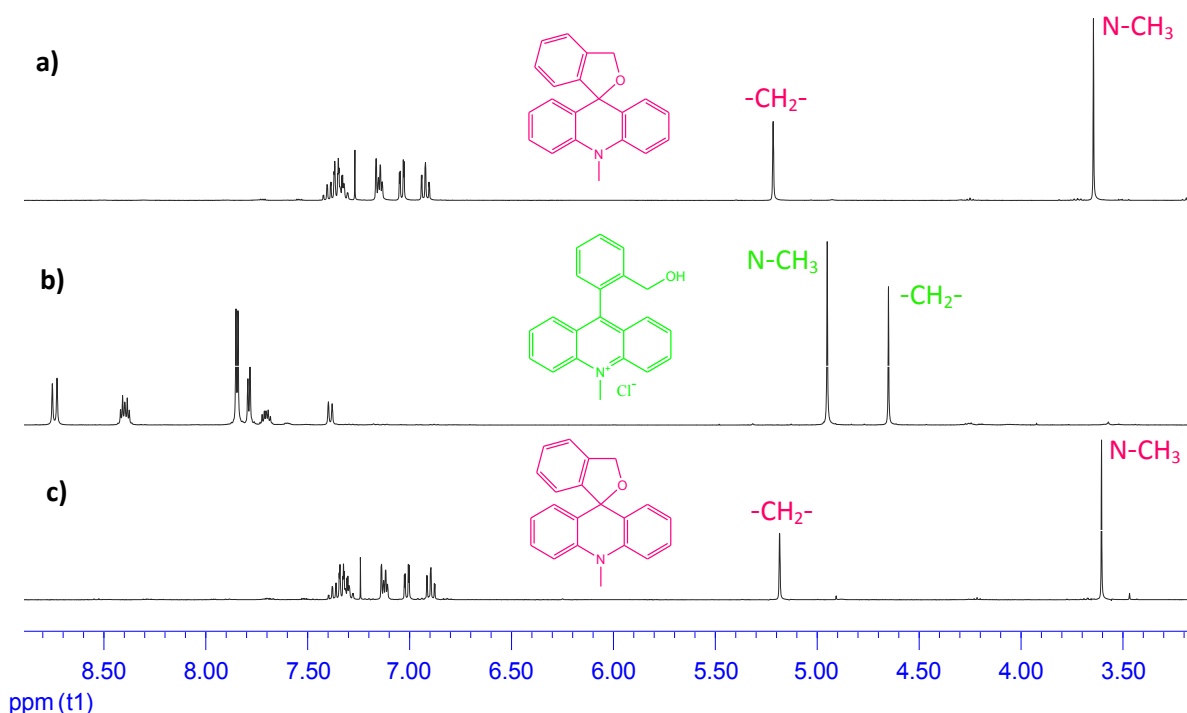


**Abb. 51:** Konventionelle UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Photoheterolyse des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** in dem Lösungsmittelgemisch MeOH/MeCN 1:1 nach 5 s Anregungszeit (HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) **a)** Transientspektrum **b)** Abklingkinetik des Acridinium-Intermediats bei 360 nm

protonierten Acridiniumsalze **16 a** und **16 b** um einige nm hypsochrom verschoben sind<sup>[69]</sup>.

Die Bildung der zwitterionischen Produkte, die eine Lebensdauer im Sekundenbereich haben, kann auch mit konventioneller UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden (Abb. 51). Abbildung 51 a) zeigt z. B. ein Transientenspektrum, das durch die Subtraktion eines Absorptionsspektrums vor der Bestrahlung von einem Absorptionsspektrums, das unmittelbar nach der Bestrahlung aufgenommen wurde, zu gewinnen ist. Im positiven Bereich des Spektrums sind hier die charakteristischen Absorptionsbanden der gebildeten Acridiniumverbindung zu erkennen, während im negativen Bereich die Absorptionsbanden des verschwindenden Spiroacridans zu sehen sind. Abbildung 51 b) visualisiert die Abklingkurve der Absorption des Acridinium-Intermediats bei 360 nm in einem Lösungsmittelgemisch MeOH/MeCN 1:1, die eine Lebensdauer des zwitterionischen Produktes von 13 s ergibt.

Der heterolytischen Photodissoziation folgt eine schnelle Rekombination zum ursprünglichen Spiroacridan. Bestrahlt man im präparativen Maßstab, kann mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die spontane thermische Rückreaktion nur intramolekular verläuft, d.h. nicht mit dem entsprechenden Lösungsmittel, wie im Fall der nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane<sup>[2, 24, 25, 26]</sup>, sondern mit dem eingebauten Seitenarm. Ein Signal für eine eingebaute Methoxy- (bei 2.98 ppm<sup>[24]</sup>) oder Ethoxygruppe (bei 1.19 und 3.13 ppm<sup>[26]</sup>) fehlt. Die NMR-Spektren vor und nach der Bestrahlung sehen identisch aus (Abb. 52).



**Abb. 52:** Untersuchung des Schaltvorganges mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in CDCl<sub>3</sub> (400 MHz) **a)** 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] **1a** vor der Bestrahlung **b)** während der Bestrahlung entstandene Acridiniumverbindung\* **c)** nach der Bestrahlung (5 min, Photoreaktor, 300 nm, MeOH/MeCN 1:1) zurückgebildetes Spiroacridan

(\*Da die Lebensdauer des entsprechenden Acridinium-Intermediats in Millisekunden liegt und auf diese Weise nicht messbar ist, wurde hier aus Vergleichsgründen das protonierte Acridiniumsalz, 9-(2-(Hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridiniumchlorid, eingefügt)

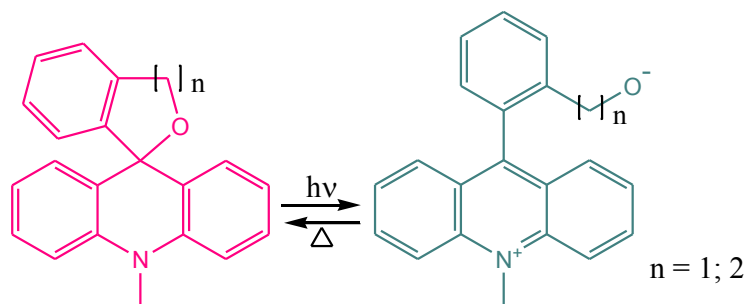
Die thermische Rückreaktion vervollständigt somit den Schaltvorgang. Die kinetischen Untersuchungen der thermischen Rückreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Acetonitril sowie deren Gemische ergaben eine Abhängigkeit der Lebensdauern des Acridinium-Intermediats von der Zusammensetzung des Lösungsmittels (Tabelle 2). Die Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion der Spiroacridane, ähnlich wie die der nicht cyclischen Acridane<sup>[24, 26]</sup>, nimmt in der folgenden Reihe ab: Methanol → Ethanol → Isopropanol → Acetonitril. Demzufolge vergrößert sich die Lebensdauer der zwitterionischen Produkte in derselben Reihe. So lässt sich die thermische Rückreaktion durch die Zusammensetzung und Polarität des Lösungsmittels steuern<sup>[22]</sup> und nach Bedarf der Rahmen des Beobachtungszeitfensters verschieben<sup>[24]</sup>.

Zusammensetzung des Lösungsmittels	Lebensdauer des Acridinium-Intermediats	Bestrahlungszeit des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans]
MeOH	9 s	Flash-Photolyse
MeOH/MeCN 1:1	13 s	5 s (HBO 500)
EtOH/MeCN 1:1	24 s	5 s (HBO 500)
i-PrOH/MeCN 5:1	14 s	5 s (HBO 500)

**Tab. 2:** Kinetische Untersuchungen der thermischen Rückreaktion

Es ist allerdings wichtig, zu erwähnen, dass die Anwesenheit der polaren protischen Lösungsmittel (z. B. MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH) für das Auftreten der thermischen Rückreaktion bei den Spiroacridanen unabdingbar ist, da sie die ausreichende Stabilisierung der transienten Acridiniumverbindungen durch Solvatationseffekte (darunter auch Wasserstoffbrückenbindungen) gewährleisten kann. Außerdem, wie es unlängst in der Literatur am Beispiel der nicht cyclischen 9-Hydroxy- und 9-Methoxy-10-methyl-9-phenylacridane via fs und ns UV-Vis-Transient-Absorptionsspektroskopie gezeigt wurde, ermöglichen die polaren protischen Lösungsmittel bei einer Bestrahlung (310 nm laser excitation pulse) eine schnelle effektive heterolytische Bindungsspaltung (deren Geschwindigkeit in ps-Bereich liegen dürfte<sup>[62]</sup>), während die Bestrahlung in polaren aprotischen Lösungsmitteln (wie z. B. MeCN) größtenteils zu einer strahlungslosen Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes ( $S_1$ ) durch die Interkombination (intersystem crossing, ISC) führt<sup>[62]</sup>. Dies ist auch durch die bessere Solvatisierbarkeit der transienten ionischen Produkte mittels Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären<sup>[62]</sup>.

Es wurde gezeigt, dass die unsubstituierten Spiroacridane bei einer Bestrahlung der heterolytischen Photodissoziation zu zwitterionischen Acridiniumverbindungen und anschließend der spontanen thermischen Rückreaktion unterliegen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Spiroacridane und entsprechenden Acridiniumverbindungen unterscheiden sich drastisch voneinander. Die sehr schnelle Rückreaktion verläuft intramolekular und resultiert in den ursprünglichen Spiroacridanen (Abb. 53). Der Schaltvorgang kann einige Male wiederholt werden. Somit verfügen die unsubstituierten Spiroacridane über photochrome Eigenschaften und stellen

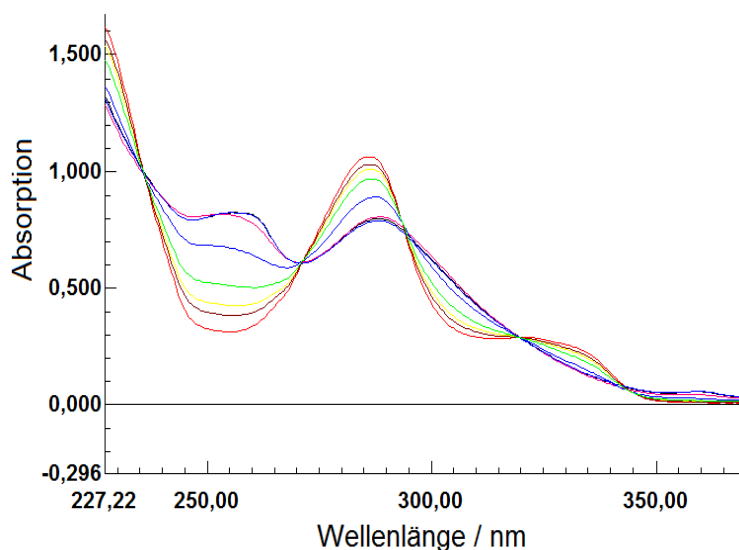


**Abb. 53:** Photoheterolyse der unsubstituierten Spiroacridane und intramolekulare thermische Rückreaktion

neuartige Photoschalter dar. Deren Anwendungen können wesentlich breiter sein als die ihrer Vorgänger, der nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane, da jetzt einerseits eine gewisse Unabhängigkeit von den für den Schaltvorgang ausgewählten Lösungsmitteln geschaffen ist und andererseits nicht mehr mit einer Gefahr der Ionenverteilung in der Lösung gerechnet werden muss. Außerdem, kann jetzt in reinen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol gearbeitet werden, da die Spiroacridane nicht ionogen darin sind.

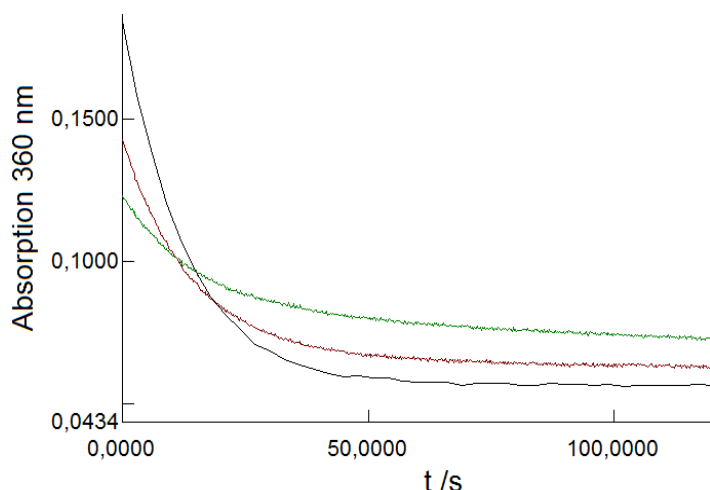
#### 4.3.2 Begrenzte Reversibilität der Photoheterolyse

Bei den Ermittlungen der Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs der unsubstituierten Modellphotoschalter wurde eine Abnahme der Absorption der Spiroacridane nach einer Reihe aufeinander folgender Bestrahlungen registriert (Abb. 54).



**Abb. 54:** Konsekutive Bestrahlungen des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** in **MeOH** in einem Küvettenbestrahlungsstand (je 5 s, HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

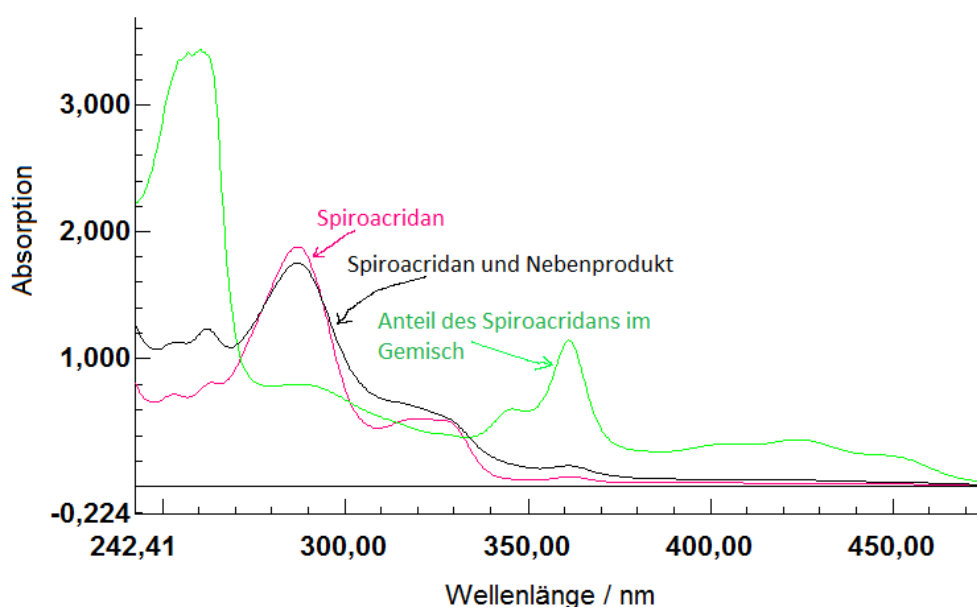
Die Kinetik-Messungen belegen auch einen zunehmenden Abfall der Extinktion (und somit auch der Konzentration) der zwitterionischen Acridiniumverbindungen in einer Reihe aufeinander folgender Bestrahlungen (Abb. 55).



**Abb. 55:** Abklingkurven der Absorptionen bei 360 nm nach den konsekutiven Bestrahlungen des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** je 5 s in dem Lösungsmittelgemisch **MeOH/MeCN 1:1** (HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) (schwarz – erste Bestrahlung; braun – zweite Bestrahlung; grün – dritte Bestrahlung)

Daraus wurde gefolgert, dass ein Teil des photoaktiven Spiroacridans aus der Reaktion sukzessiv ausgeschieden und in eine andere, photoinaktive Spezies umgewandelt wird. Diese Umwandlung ist irreversibel. Die photoinaktive Spezies reichert sich bei längeren Bestrahlungszeiten in den Lösungen an und unterdrückt somit die Photoschaltbarkeit.

So führt eine präparative Bestrahlung der unsubstituierten Spiroacridane (55 min, MeOH, *Rayonet* Photoreaktor RPR 100) zu der Entstehung eines Gemisches aus dem Spiroacridan und einem Nebenprodukt. Die quantitativen Verhältnisse zwischen den beiden Komponenten können dem NMR-Spektrum entnommen werden. Der Anteil des nach mehreren Schaltvorgängen gebliebenen Spiroacridans in bestrahlten Lösungen kann z. B. durch die Zugabe von Trifluoroessigsäure nachgewiesen werden. Dabei geht das Spiroacridan ins Acridiniumsalz über und das Nebenprodukt bleibt unverändert (Abb. 56).

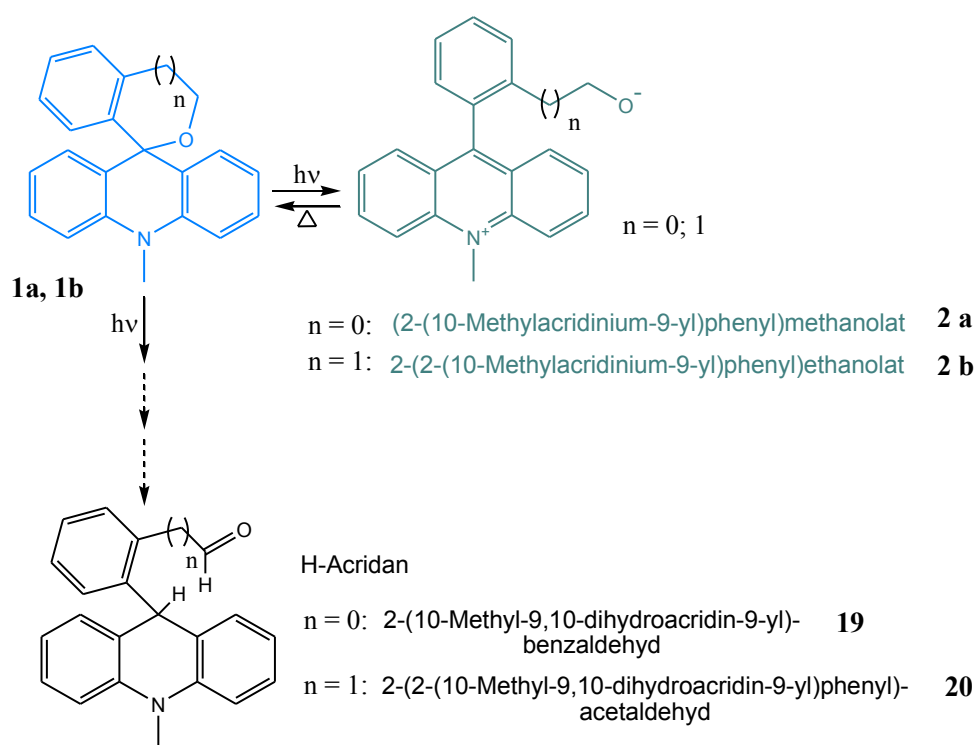


**Abb. 56:** Darstellung der Ergebnisse einer langzeitigen Bestrahlung des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1b** in MeOH (55 min, Photoreaktor, 300 nm)

Das Nebenprodukt der Photolyse des Spirodihydrofurans wurde isoliert und mittels konventioneller spektroskopischer Methoden wie UV/Vis-, Massen- und Kernresonanzspektroskopie identifiziert (näheres dazu im Kapitel 4.3.3). Es handelt sich dabei um ein 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-

yl)benzaldehyd **19**. Das Nebenprodukt der Photolyse des Spirodihydropyrans stellt ein 2-(2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)phenyl)acetaldehyd **20** dar. Es wurde im Gemisch mittels NMR-Spektroskopie identifiziert. Beide Verbindungen können als nicht cyclische H-Acidane betrachtet werden, die sich durch Oxidation mit p-Chloranil oder Perchlorsäure in die entsprechende Acridiniumsalze umwandeln lassen (s. a. Kapitel 4.3.3).

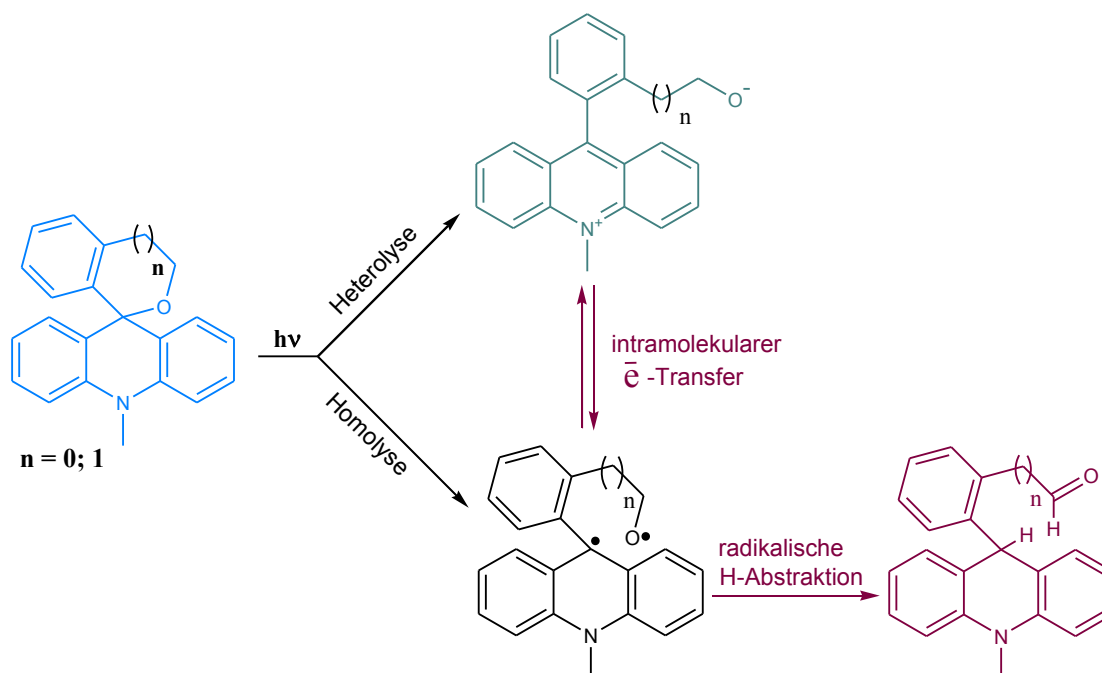
Wichtig ist zu erwähnen, dass die Nebenreaktion zum Aldehyd (H-Acridan) durch die An- oder Abwesenheit des Luftsauerstoffes bei der Photoheterolyse nicht beeinträchtigt wird. Das heißt, dass die unter Argonatmosphäre durchgeführten Bestrahlungen der vorher mit Argon vorbehandelten Lösungen zu den gleichen Ergebnissen führen, wie die an der Luft (Abb. 57):



**Abb. 57:** Der Schaltvorgang und die Nebenreaktion zum H-Acridan

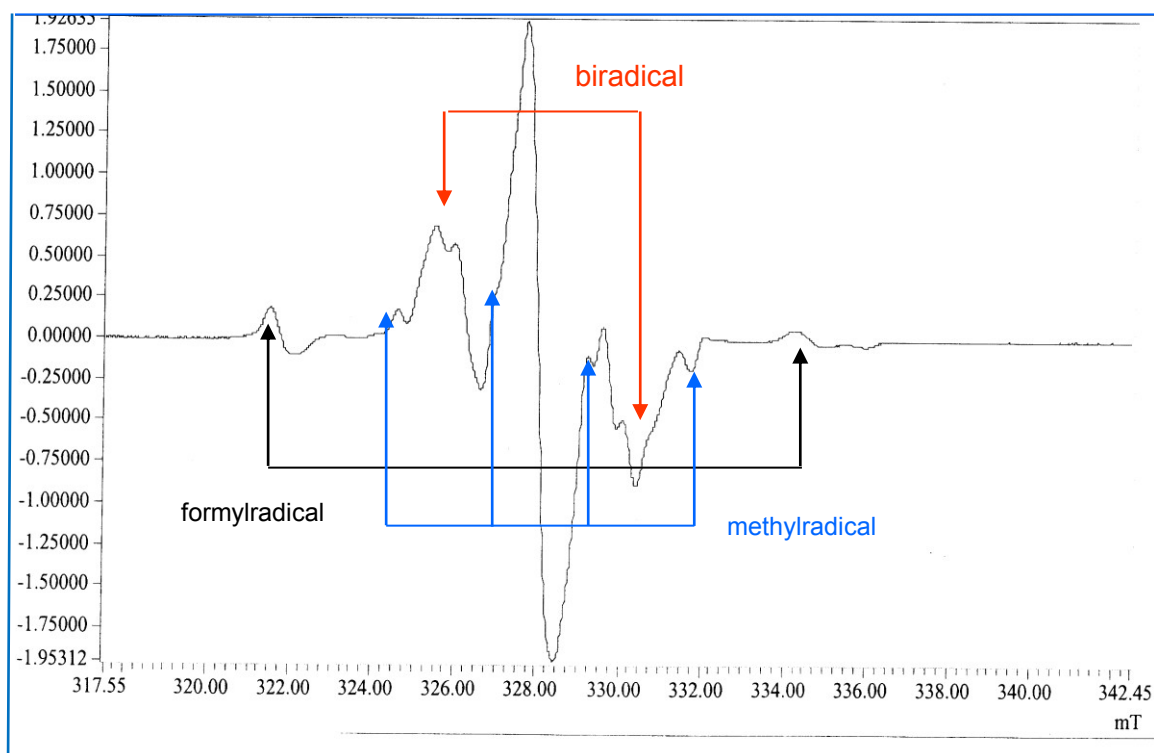
Generell muss neben der Photoheterolyse mit einer Homolyse gerechnet werden<sup>[27]</sup>. Analog ist ein möglicher Reaktionsmechanismus der Photolyse der unsubstituierten Spiroacridane in der Abbildung 58 dargestellt. Das Spiroacridan dissoziiert unter Lichteinwirkung in die entsprechende zwitterionische Acridiniumverbindung, die vom Lösungsmittel umgehend solvatisiert wird. Die solvatisierte Acridiniumverbindung ist photochemisch inaktiv und reagiert thermisch zum Spiroacridan zurück. Anschließend wiederholt sich dieser Schaltzyklus. Ein Teil des angeregten Spiroacridans reagiert jedoch unter Homolyse zum Biradikal, aus dem durch H-Abstraktion aus der Seitenkette ein H-Acridan mit einer Aldehydfunktion im Seitenarm entsteht. Dieses H-Acridan ist als stabile und photoinaktive Verbindung nachgewiesen worden. Es ist auch grundsätzlich möglich, dass das photoinduzierte Biradikal einem intramolekularen Elektron-Transfer unterliegt, der zu dem gleichen Reaktionsprodukt wie die Photoheterolyse, dem Acridiniumsalz, führt<sup>[27]</sup> (Abb. 58). Polare Lösungsmittel begünstigen den Elektron-Transfer durch die hohe Solvatisierungsenergie der Produktionen<sup>[72]</sup>.





**Abb. 58:** Reaktionsmechanismus der Photolyse der unsubstituierten Spiroacridane

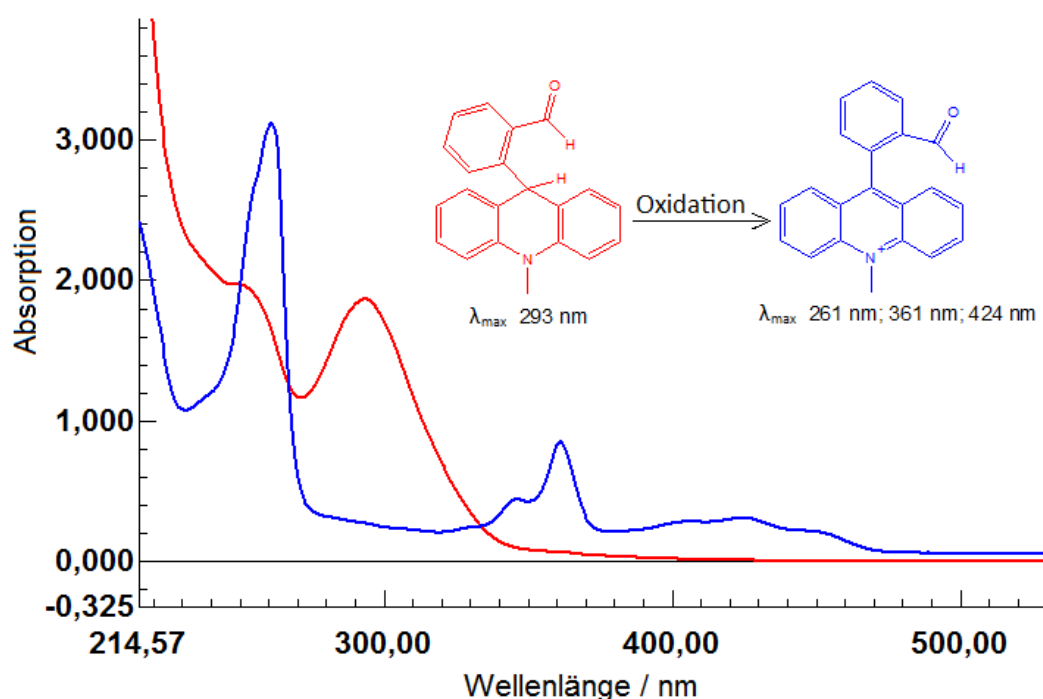
Die nach der Bestrahlung des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** in Methanol oder Ethanol bei 77 K aufgenommenen ESR-Spektren zeigen tatsächlich sowohl die Signale der aus dem Lösungsmittels entstandenen Radikale, als auch die typische Feinstruktur eines ESR-Spektrums des entstandenen Biradikals. Bei einer Temperaturerhöhung verschwinden die Signale<sup>[69]</sup> (Abb. 59).



**Abb. 59:** Das nach der Bestrahlung des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] in Methanol bei 77 K (HBO 500, 290 nm, 5 min) gemessene ESR-Spektrum<sup>[69]</sup>

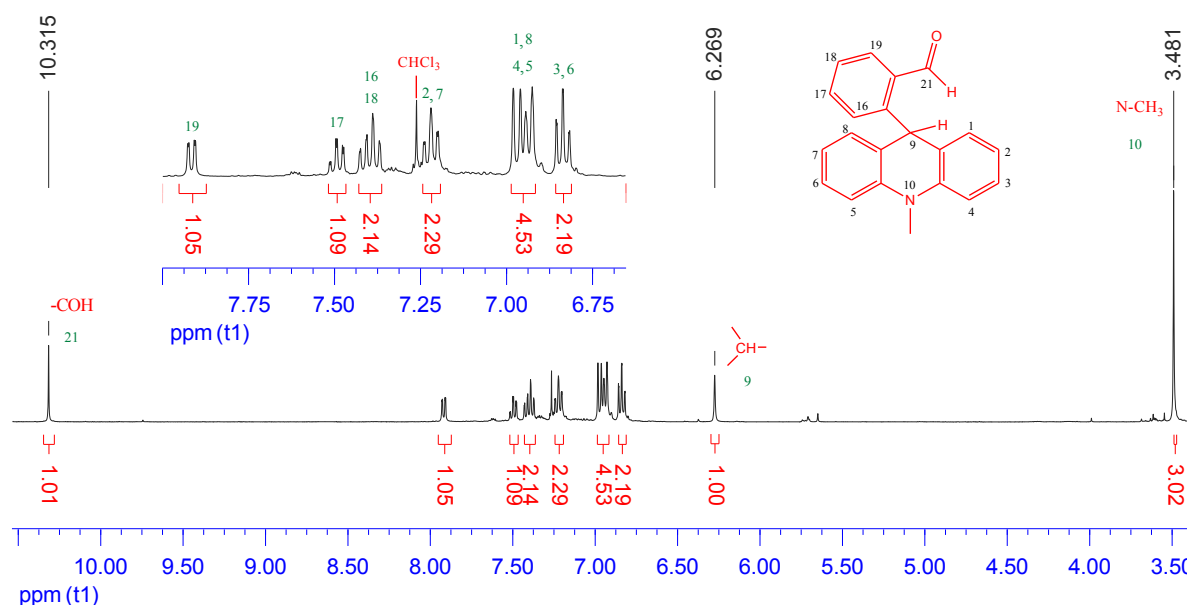
### 4.3.3 Das Nebenprodukt der Photoreaktion

Die Nebenprodukte der Photoheterolyse der unsubstituierten Spiroacridane sind, wie oben bereits erwähnt, H-Acridane mit einer Aldehydfunktion an der Seitenkette. Beide Verbindungen, das 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehyd **19** und das 2-(2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)phenyl)acetaldehyd **20**, wurden bis jetzt noch nicht beschrieben. Sie sind, wie die meisten in der Literatur bereits erwähnten 10-Methyl-9-arylacridane<sup>[48, 73, 74, 75]</sup>, stabil an der Luft und lassen sich zu den entsprechenden Acridiniumsalzen entweder durch die Zugabe von Perchlorsäure (70 %-ige wässrige Lösung)<sup>[76]</sup> oder in einer Hydrid-Transfer-Reaktion mit Hilfe eines  $\pi$ -Akzeptors (z. B. p-Chloranils)<sup>[74, 75, 77]</sup> oxidieren (Abb. 60). In der letzteren Oxidation fungieren dann die H-Acridane als Hydrid-Donatoren und p-Chloranil als Hydrid-Akzeptor<sup>[77]</sup>. Die UV/Vis-Spektren der H-Acridane zeigen eine für solche Verbindungen typische<sup>[59, 60]</sup> unstrukturierte Absorptionsbande bei 293 nm, die auf den Acridanchromophor zurückzuführen ist (Abb. 60):



**Abb. 60:** UV/Vis-Spektren des 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehydes **19** (—) und 9-(2-Formylphenyl)-10-methylacridiniums (—) in MeCN bei 22 °C

Die Strukturen der in der Nebenreaktion hergestellten H-Acridane wurden auch mittels Kernresonanzspektroskopie nachgewiesen. So zeigt z. B. ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehydes **19** drei scharfe Singulets bei 3.48, 6.27 und 10.32 ppm für die Protonen der Methyl-, Methin- und Aldehydgruppe. Die aromatischen Wasserstoffsignale erscheinen zwischen 6.83 und 7.91 ppm. Dabei ist der Signalsatz des benzoiden Protons 19-H etwas stärker durch die Aldehyd-Funktion in o-Stellung entschirmt. Eine vollständige Zuordnung der Protonensignale ist der Abbildung 61 zu entnehmen.



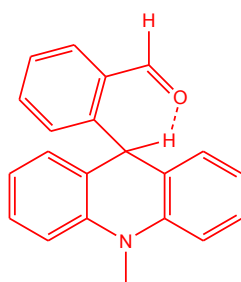
**Abb. 61:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehyd **19** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Interessanterweise liegt das Signal des Methinprotons (9-H) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des zweiten Vertreters der Reihe der H-Acridane bei einem wesentlich niedrigeren Wert (5.36 ppm), der jedoch laut Literatur für solche Verbindungen eher typisch ist (Tabelle 3):

Name der Struktur	$\delta$ (N-CH <sub>3</sub> )	$\delta$ (Methinproton)
10-Methyl-9-phenylacridan <sup>[75]</sup>	3.3 ppm	5.10 ppm
9-(4-Methoxyphenyl)-10-methylacridan <sup>[74]</sup>	3.41 ppm	5.12 ppm
10-Methyl-9-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acridan <sup>[74]</sup>	3.42 ppm	5.26 ppm
2-(2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)phenyl)acetaldehyd <b>20</b>	3.46 ppm	5.36 ppm
2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehyd <b>19</b>	3.48 ppm	6.27 ppm

**Tab. 3:** Die charakteristischen chemischen Verschiebungen in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 10-Methyl-9-arylacridane ( $\text{CDCl}_3$ )

Trotz der unpolaren C-H-Bindung liegt eine mögliche Erklärung dieses Befundes in der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe des Phenylrings und dem Wasserstoffatom in der 9-Stellung, die in dem Fall des 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehydes **19** zum Aufbau eines energiegünstigen sechsgliedrigen Zyklus führt und sterisch durch die geeignete Anordnung des Moleküls begünstigt ist (Abb. 62).



**Abb. 62:** Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im H-Acridan

Die Anwesenheit der Wasserstoffbrücken im Molekül veranlasst, wie allgemein bekannt ist<sup>[70, 78]</sup>, eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Deshalb erscheint das Signal des Methinprotons (9-H) des 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehydes bei einem etwas höheren Wert (6.27 ppm).

#### 4.3.4 Zusammenfassung

Untersuchungen zur Photoheterolyse und der thermischen Rückreaktion der unsubstituierten Spiroacridane haben die Photoschaltbarkeit dieser Verbindungen belegt. Es wurde gezeigt, dass das Prinzip arbeitet, aber die Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs durch eine Nebenreaktion zum Aldehyd beeinträchtigt wird und die Zyklenzahl des Photoschalters begrenzt ist. Dementsprechend können die unsubstituierten Spiroacridane als photoschaltbare Einheiten in den geplanten Rotaxanen eher schlecht dienen. Aus diesem Grund wird später versucht, durch eine Modifikation der Seitenkette der Spiroacridane die H-Abstraktion zu unterbinden. Dafür werden weitere Modellverbindungen hergestellt, bei denen die Methylengruppe am Sauerstoff zweifach (z. B. durch die Methylgruppen) substituiert ist.

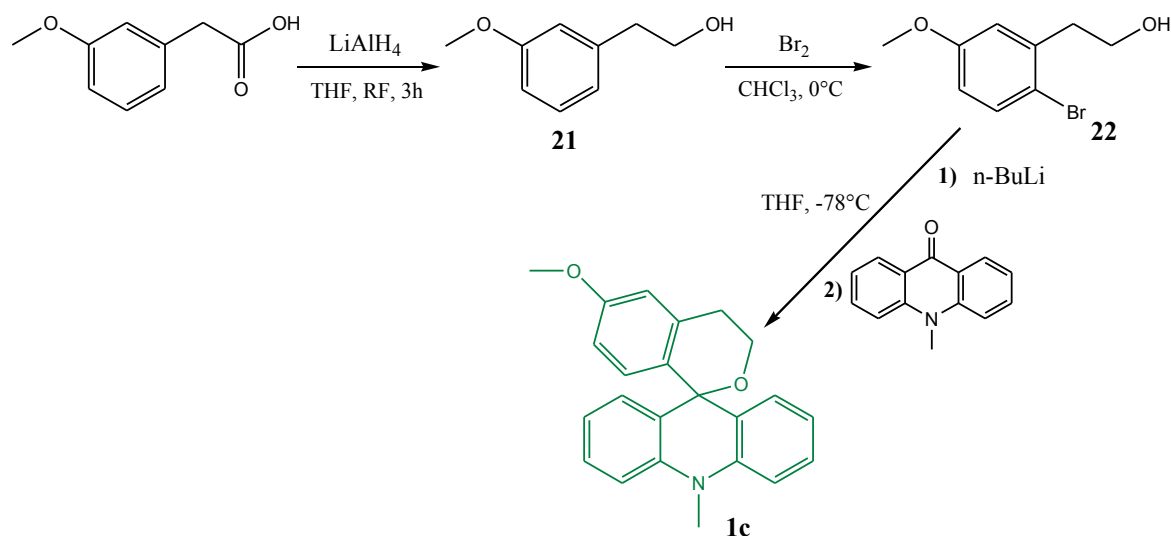
#### 4.4 Untersuchungen an dem 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman]

Das 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1c** stellt eine weitere spirocyclische Modellverbindung dar, die mit einer Methoxyfunktion im Phenylring versehen ist. Die Methoxygruppe simuliert dabei die Anwesenheit der Triethylenglykolkette im geplanten photoschaltbaren Rotaxan. Ihre Einführung war für die Untersuchungen der eventuellen Veränderungen der photochemischen Eigenschaften der im Phenylring substituierten Spiroacridane von Bedeutung.

##### 4.4.1 Das methoxysubstituierte Spiroacridan: Synthese und Eigenschaften

Synthetisch wurde das 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1c** in drei Stufen ausgehend von 3-Methoxyphenyllessigsäure hergestellt. In der ersten Stufe wurde die 3-Methoxyphenyllessigsäure mithilfe des Lithiumalanats zum 3-Methoxyphenethylalkohol **21** reduziert. Der Letztere konnte in der zweiten Stufe in einer elektrophilen aromatischen Substitution nach einer

Methode von L. Snyder et al.<sup>[79]</sup> regioselektiv bromiert werden. In der dritten Stufe wurde das funktionalisierte Phenylbromid (das 2-(2-Brom-5-methoxyphenyl)ethanol **22**) mit n-Butyllithium und N-Methylacridon in der metallorganischen Eintopfsynthese erfolgreich zum Spiroacridan umgesetzt (Abb. 63):

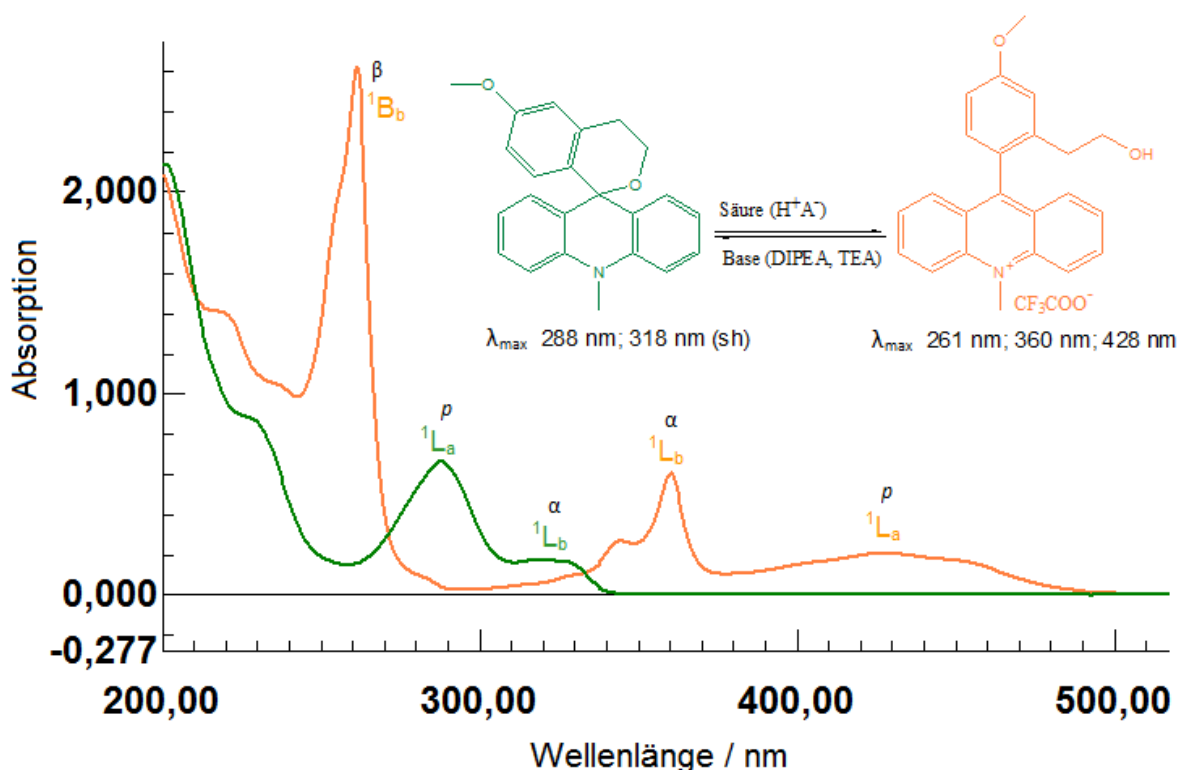


**Abb. 63:** Synthese des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c**

Alle drei Stufen lieferten relativ hohe Ausbeuten. Das in der letzten Stufe synthetisierte Rohprodukt lag laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wie erwartet ausschließlich in Form eines Spiroacridans vor. Dessen Reinigung war zwar zeitaufwendig, aber wesentlich leichter durchzuführen als die der unsubstituierten Spiroacridane. Es konnten sowohl das Spiroacridan, als auch das entsprechende Acridiniumsalz mit diversen Gegenionen isoliert werden. Beide Formen erwiesen sich dabei als stabil und beständig. So war es z. B. möglich, während der Reinigung des Acridiniumsalzes einen Austausch der Gegenionen in Wasser auszuführen, was für die Acridiniumsalze der unsubstituierten Spiroacridane nicht zu erzwingen war. Ähnlich wie bei allen in dieser Arbeit hergestellten spirocyclischen Verbindungen sind auch hier die beiden Formen durch die Zugabe einer Säure (z. B.  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) bzw. einer Base (DIPEA, TEA) ineinander überführbar.

Die Absorptionsspektren des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** und des dazugehörigen Acridiniumsalzes **16 c** sind Abbildung 64 zu entnehmen. Wie in dem Kapitel 4.2.1 bereits erwähnt wurde, sind die UV/Vis-Spektren aller 9-arylsubstituierten Acridane (cyclischer sowie nicht cyclischer) fast identisch und weisen ähnliche Absorptionsmaxima auf<sup>[17, 59, 60, 62, 63, 64]</sup>. Hier sind sie bei 288 nm (Hauptbande) und bei 318 nm (Vorbande) zu sehen. Die Einführung der Methoxyfunktion in den Phenylring widerspiegelt sich nicht im Absorptionsspektrum des Spiroacridans, da die  $\pi$ -Elektronen der Phenylgruppe von den  $\pi$ -Elektronen des Acridanchromophors durch den  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atom in 9-Stellung vollständig isoliert sind<sup>[17, 59, 60]</sup>. Anders sieht es mit dem Absorptionsspektrum des Acridiniumsalzes aus. Die Einführung der Methoxyfunktion in den Phenylring verändert die Natur des ersten angeregten Singulettzustandes infolge einer intramolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen der jetzt elektronenreicheren 9-Aryl-Einheit und der elektronenarmen Acridinium-Einheit, die zu einer Zustandsumkehrung vom lokalisierten angeregten Zustand des Acridiniumchromophors zum delokalisierten Charge-Transfer-Zustand niedrigerer Energie führt und eine kleine (5 nm) bathochrome Verschiebung der  $p$ -Bande

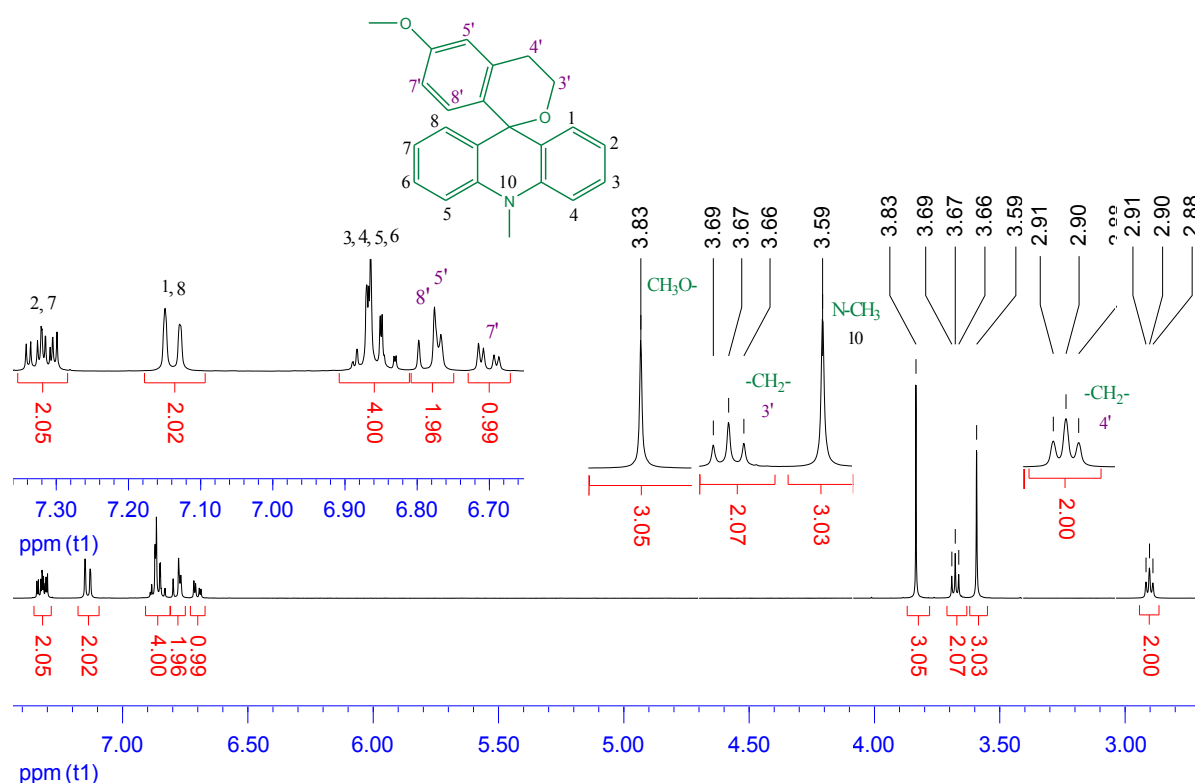
hervorrufen<sup>[66, 67, 68]</sup>. Die Absorptionsmaxima liegen nun bei 261 nm, 360 nm und 428 nm (Abb. 64). Die Absorptionsspektren der Acridiniumsalze mit verschiedenen Gegenionen wie z. B.  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  sehen identisch aus.



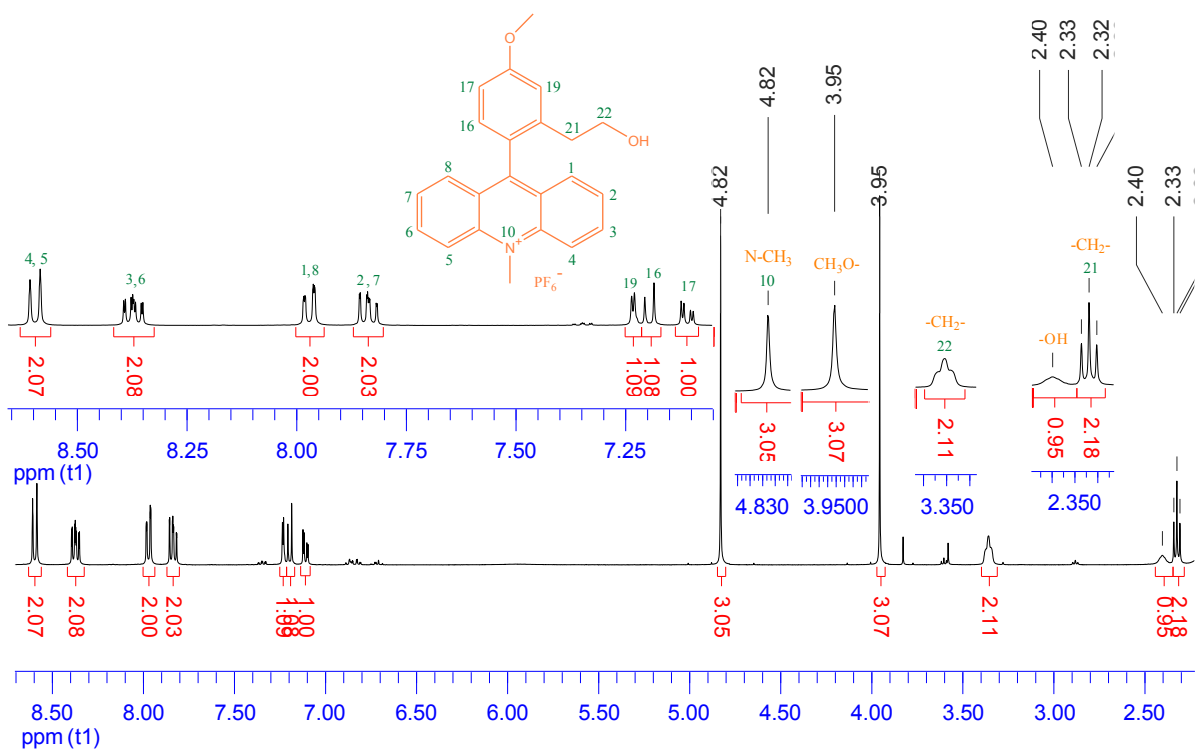
**Abb. 64:** UV/Vis-Spektren des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] (—) ( $4 \cdot 10^{-5}$  M) und 9-(2-(2-Hydroxyethyl)-4-methoxyphenyl)-10-methylacridiniumsalzes (—) ( $3,9 \cdot 10^{-5}$  M) in MeCN bei 22 °C

Wichtig zu erwähnen ist, dass die Anwesenheit der Methoxygruppe im Phenylring zur kompletten Löschung der Fluoreszenz der Acridiniumsalze führt, was auch durch die veränderte Natur des ersten angeregten Singulettzustandes zu erklären ist. Die Fluoreszenzlöschung der Acridiniumsalze ist besonders bei der chromatographischen Reinigung des Rohproduktes der metallorganischen Eintopfsynthese zu beachten. Das Syntheseprodukt, das nach dem Kontakt mit dem Kieselgel in ein nicht fluoreszierendes Acridiniumsalz umgewandelt wird, erscheint jetzt auf den mit Fluoreszenzindikator beschichteten Silicagelplatten matt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Spiroacridans bestätigen eindeutig seine Struktur und zeigen die Signale, die sich den Signalen der NMR-Spektren des im Kapitel 4.2.1 ausführlich beschriebenen Spirodihydropyrans sehr ähneln. So erscheinen z. B. die aromatischen Protonen zwischen 6.65 und 7.40 ppm. Die  $^1\text{H}$ -Signale der Acridan-Einheit und die des trisubstituierten Benzenringes sind hier deutlich zu erkennen. Die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom liegen bei 3.59 ppm. Die Protonen der Methylengruppen des Seitenarms spalten in jeweils ein Triplett mit einer Kopplungskonstante  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz auf und erscheinen bei 2.90 ppm und 3.67 ppm. Die  $^1\text{H}$ -Signale der Methoxygruppe sind im Hochfeld bei 3.83 ppm zu sehen (Abb. 65). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Spiroacridans erscheint das charakteristische Signal des Spiro-C-Atoms (C-9/1') bei 76.6 ppm.



**Abb. 65:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1c** in CD<sub>3</sub>CN (400 MHz)

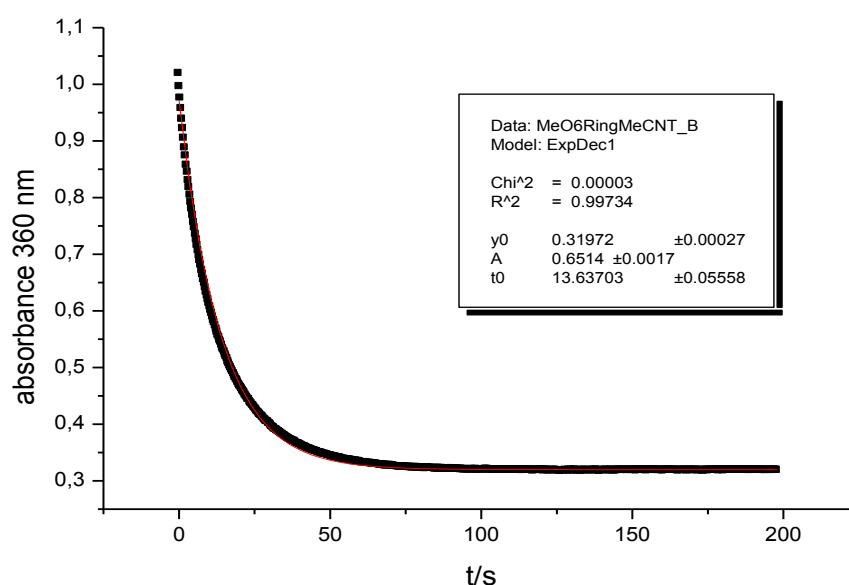


**Abb. 66:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 9-(2-(2-Hydroxyethyl)-4-methoxyphenyl)-10-methylacridinium-hexafluorophosphat **16 c** in CD<sub>3</sub>CN (400 MHz)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des entsprechenden Acridiniumsalzes zeigen die aromatischen Protonen eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zu denen des Spiroacridans, die für die Protonen der Acridinium-Einheit besonders ausgeprägt ist (Abb. 66). Die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom sind durch die Anwesenheit der positiven Ladung im Ringsystem ebenso entschirmt und erscheinen bei einem wesentlich höheren Wert (4.82 ppm), der für alle in dieser Arbeit hergestellten Acridiniumsalze typisch ist. Die Lage der Protonensignale der Methylengruppen der Seitenkette variiert stark in Abhängigkeit von der Art der Gegenionen, während die  $^1\text{H}$ -Signale der Methoxygruppe immer bei dem gleichen Wert (ca. 3.95 ppm) erscheinen (Abb. 66).

#### 4.4.2 Photochemie des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans]

Nach der photochemischen Anregungen in polaren protischen und polaren aprotischen Lösungsmitteln wird das 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1c** durch die Photoheterolyse in die transiente Acridiniumverbindung **2c** überführt. Diese Umwandlung findet in gleichem Maße unter aeroben und anaeroben Bedingungen statt und verläuft analog zu der Umwandlung der unsubstituierten Spiroacridane. Die Abklingkinetik des nach der Bestrahlung gebildeten Acridinium-Intermediats wurde mehrmals in verschiedenen Lösungsmittelgemischen wie MeCN, MeCN/EtOH, MeCN/TFE,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /TFE und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /i-PrOH untersucht. Laut dieser Untersuchungen liegt seine Lebensdauer, ähnlich wie im Fall des Spirodihydropyrans (s. Kapitel 4.3.1), im Sekundenbereich. So ergibt z. B. eine Abklingkurve der Absorption der transienten Acridiniumverbindung bei 360 nm in einem Lösungsmittelgemisch MeCN/TFE 1:1 eine Lebensdauer des zwitterionischen Produktes von 14 s (Abb. 67):

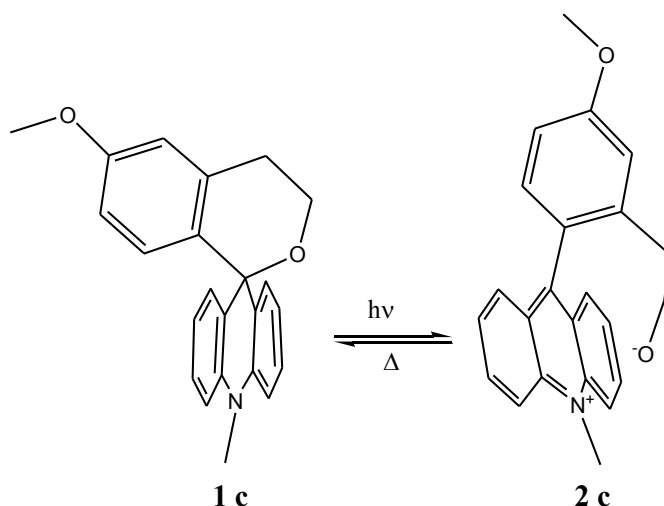


**Abb. 67:** Abklingkinetik des Acridinium-Intermediats **2c** bei 360 nm nach der Photoheterolyse des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/TFE 1:1** (5 s, HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

Der Photoheterolyse des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] folgt eine Rekombination der photoinduzierten Acridiniumverbindung zum ursprünglichen Heterospiro. Ähnlich wie bei den unsubstituierten Spiroacridanen verläuft die spontane thermische Rückreaktion



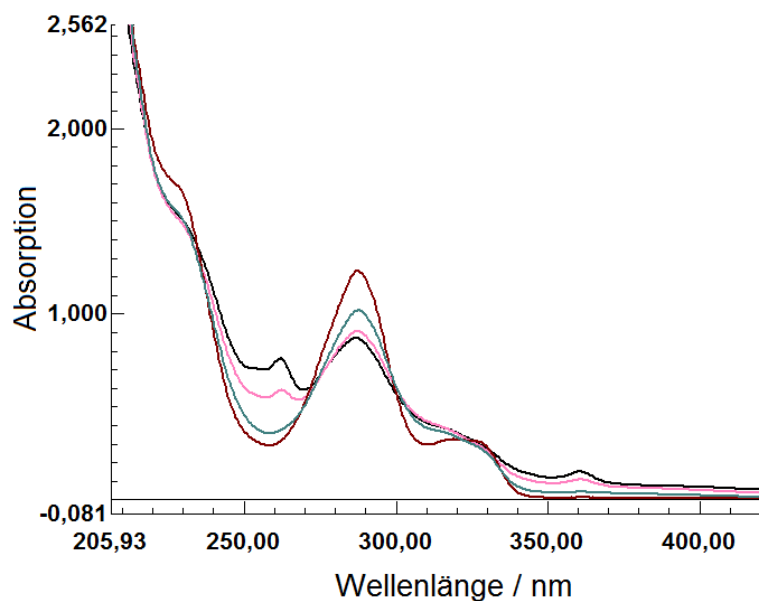
intramolekular mit der eingebauten Seitenkette. Es finden kein Austausch der Abgangsgruppe und kein Einbau des Lösungsmittels statt. Ähnlich wie bei den unsubstituierten Spiroacridanen kann auch hier auf die Anwesenheit der polaren protischen Lösungsmittel, die zur Stabilisierung des Acridinium-Intermediats durch Solvatationseffekte beitragen, nicht verzichtet werden. Die thermische Rückreaktion schließt den Schaltvorgang des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] ab (Abb. 68):



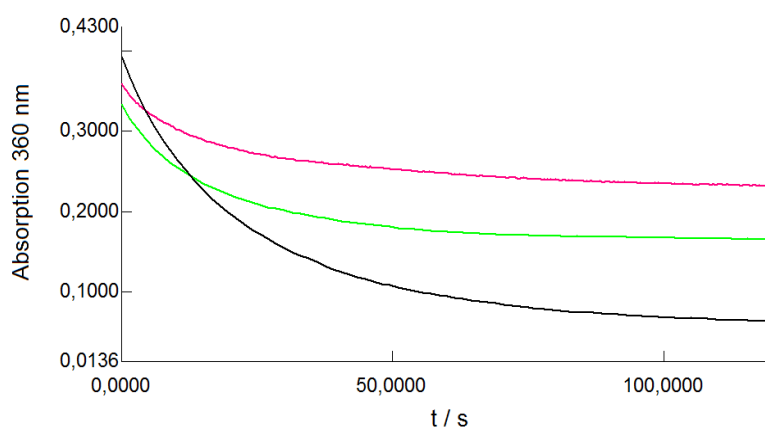
**Abb. 68:** Der Schaltvorgang des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] (Dargestellte Strukturen sind Ergebnisse von MM2-Simulationen)

Die Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** ist jedoch durch eine Nebenreaktion beeinträchtigt, die als Konkurrenzreaktion zur Photoheterolyse verläuft und irreversibel ist. Diese Nebenreaktion lässt sich nicht durch den Sauerstoffausschluss ausschalten. Das Produkt der Nebenreaktion, aller Evidenz nach ein Aldehyd (wie im Fall der unsubstituierten Spiroacridane), wurde diesmal nicht isoliert. Indirekte Beweise seiner Bildung konnten durch die Aufnahme der Absorptionsspektren nach einer Reihe konsekutiver Bestrahlungen in diversen Lösungsmittelgemischen wie z. B. MeCN/MeOH, MeCN/EtOH, MeCN/TFE, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFE und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/i-PrOH gewonnen werden. Dabei wurde bei mehrfacher Wiederholung der photochemischen Anregung die gleiche Extinktionsabnahme wie bei den unsubstituierten Spiroacridanen beobachtet (Abb. 69).

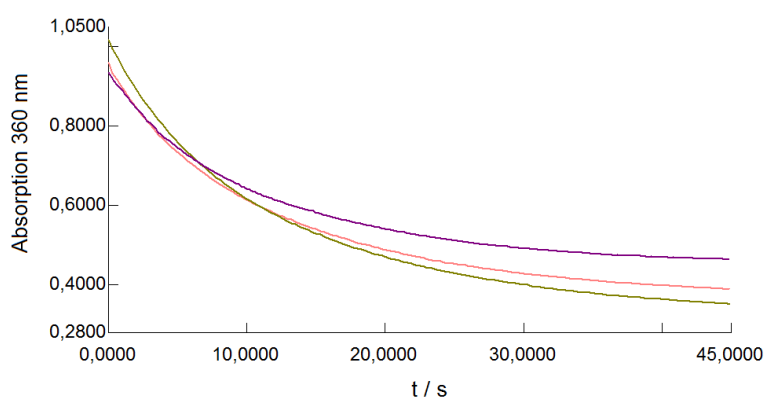
Der nach einer Reihe konsekutiver Bestrahlungen zurückgebliebene Rest konnte teilweise durch die Zugabe von Trifluoroessigsäure, teilweise durch die Oxidation mit Perchlorsäure ins Acridiniumsalz überführt werden. Die Kinetik-Messungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen weisen auch einen zunehmenden Abfall der Absorption des zwitterionischen Produktes **2c** in einer Reihe aufeinander folgender Bestrahlungen nach und liefern somit weitere Hinweise auf die Anwesenheit der Nebenreaktion zum H-Acridan (Abb. 70 und 71).



**Abb. 69:** Konsekutive Bestrahlungen des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** in **MeCN/EtOH 1:1** in einem Küvettenbestrahlungsstand (je 5 s, HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)



**Abb. 70:** Abklingkurven der Absorptionen bei 360 nm nach den konsekutiven Bestrahlungen des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** je 5 s in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/EtOH 1:1** (HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) (Reihenfolge: schwarz, grün, rosa)



**Abb. 71:** Abklingkurven der Absorptionen bei 360 nm nach den konsekutiven Bestrahlungen des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** je 5 s in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/TFE 1:1** (HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) (Reihenfolge: oliv, rosa, violett)

Es wurde gezeigt, dass das photochemische Verhalten des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1c** analog zu dem der unsubstituierten Spiroacridane ist und die Anwesenheit der Methoxygruppe im Phenylring keinen Einfluss darauf hat.

## 4.5 Dimethylsubstituierte Spiroacridane als optimierte Photoschalter

Photochemische Untersuchungen der vorher synthetisierten Spiroacridane (s. Kapitel 4.3 und 4.4) haben deren Photoschaltbarkeit belegt und gleichzeitig gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs durch eine Nebenreaktion zum Aldehyd (H-Acridan) begrenzt ist. Es wurde gezeigt, dass die Entstehung des H-Acridans durch eine radikalische H-Abstraktion aus der Seitenkette nach der homolytischen Bildung des Biradikals bei der Photolyse möglich ist (s. Abb. 58 des Kapitels 4.3.2). Um die H-Abstraktion zu eliminieren, wurde versucht, weitere spirocyclische Modellverbindungen mit modifizierten Seitenketten herzustellen, bei denen die Protonen der Methylengruppe am Sauerstoff durch Methylgruppen substituiert sind.

### 4.5.1 Syntheseroute und Struktureigenschaften

Es wurde geplant, die ersten zwei Vertreter der Reihe der dimethylsubstituierten Spiroacridane durch die metallorganische Eintopfsynthese darzustellen. Die entsprechenden Vorstufen, tertiäre Alkohole, wurden ausgehend von o-Brombenzoesäure bzw. o-Bromphenylelessigsäure durch Veresterung und anschließende Grignard-Reaktion synthetisiert (Abb. 72):

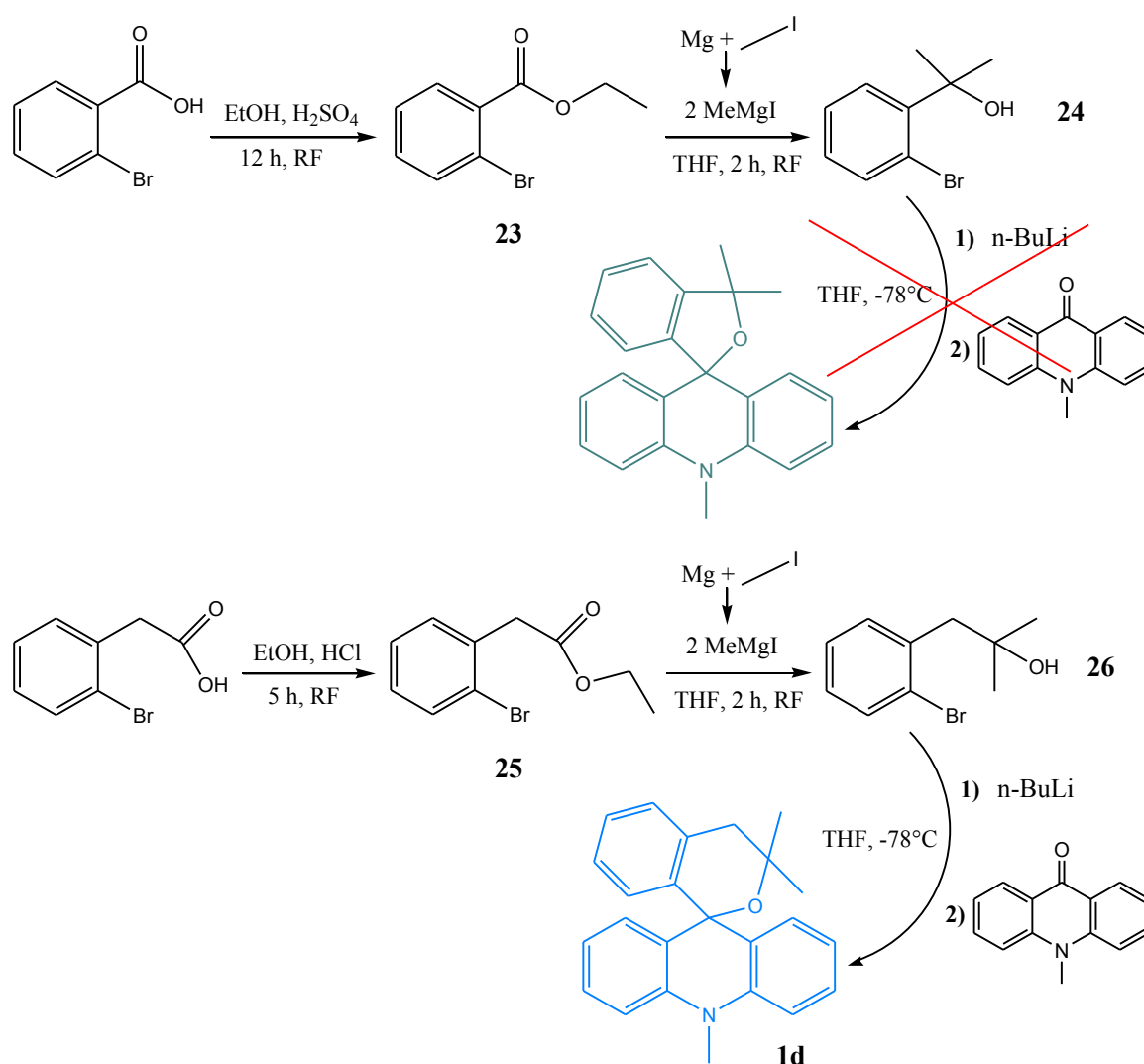
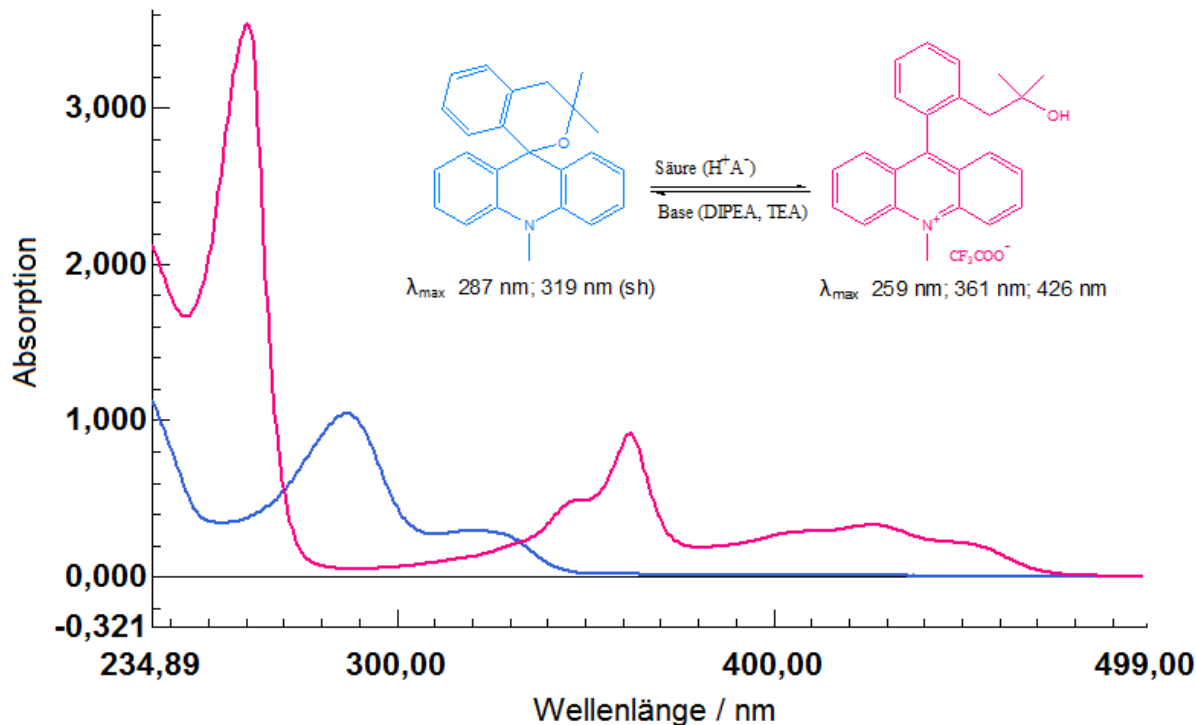


Abb. 72: Syntheserouten zur Herstellung der dimethylsubstituierten Spiroacridane

Die hergestellten tertiären Alkohole stellen farblose Öle dar. Während der erste von den beiden, der 2-(2-Bromphenyl)propan-2-ol **24**, in der Literatur bereits mehrmals erwähnt wurde<sup>[80, 81, 82]</sup>, wurde der zweite Alkohol, 1-(2-Bromphenyl)-2-methylpropan-2-ol **26**, noch nicht beschrieben. Die Umsetzung der beiden Vorstufen mit n-Butyllithium und N-Methylacridon lieferte positive Ergebnisse nur im Falle des längerkettigen tertiären Alkohols **26** (Abb. 72). Der kurzketttige Alkohol **24** ergab allem Anschein nach die entsprechende lithiierte Verbindung in der Reaktion mit n-Butyllithium, die das N-Methylacridon wegen der sterischen Hinderung jedoch nicht nucleophil angreifen konnte.

Bei der Isolierung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** aus dem Rohgemisch wurde eine elegante, schonende und verhältnismäßig schnelle Reinigungsmethode entwickelt, die es erlaubt, das Produkt in der geschlossenen Form, in Form eines Spiroacridans, zu gewinnen (s. a. Kapitel 7.2 des Exp. Teils). Das Spiroacridan erwies sich als stabil und verfügte über einen relativ hohen Schmelzpunkt (153-155 °C). Das entsprechende Acridiniumsalz **16 d** wurde durch die Zugabe der Trifluoroessigsäure zum Spiroacridan hergestellt. Bei der Überführung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] ins Acridiniumtrifluoroacetat hat entgegen den Erwartungen keine Dehydratisierung des tertiären Alkohols an der Seitenkette stattgefunden.

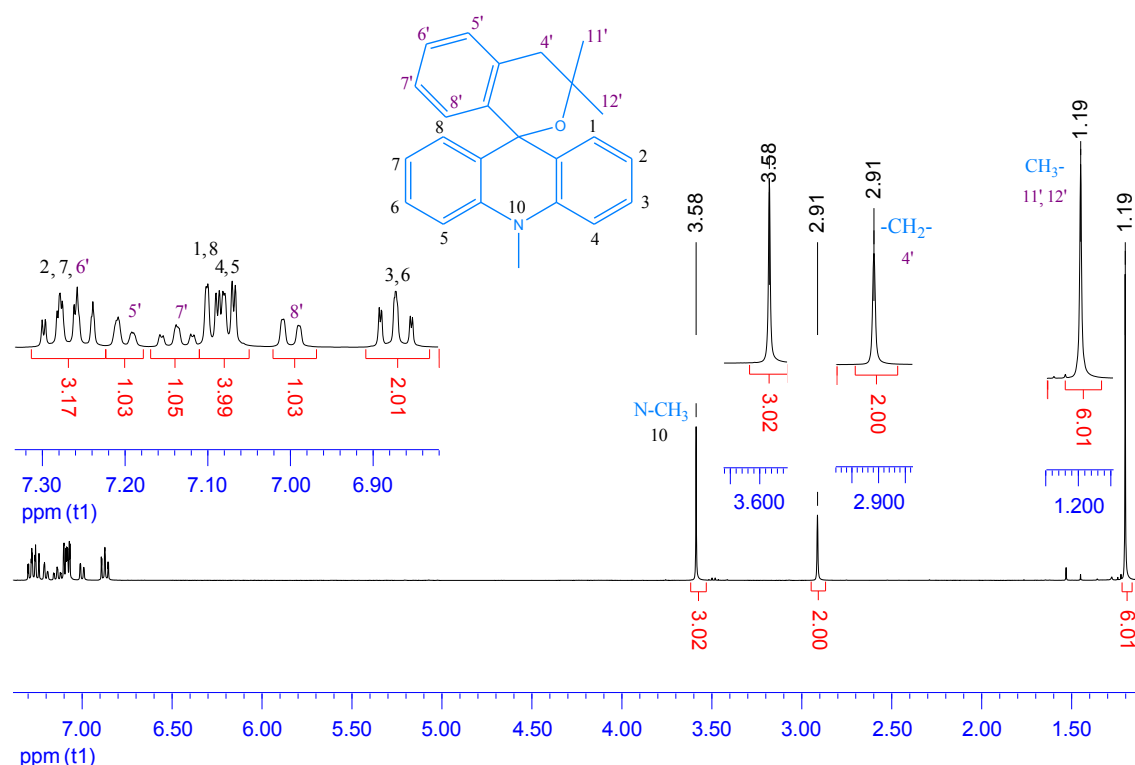
Die Absorptionsspektren des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] und des dazugehörigen Acridiniumsalzes sind in der Abbildung 73 dargestellt. Sie zeigen typische charakteristische Absorptionsbanden der beiden Verbindungen. Die Substitution in der Seitenkette hat wie erwartet keine Veränderungen in der Lage oder in der Form der Absorptionsbanden hervorgerufen.



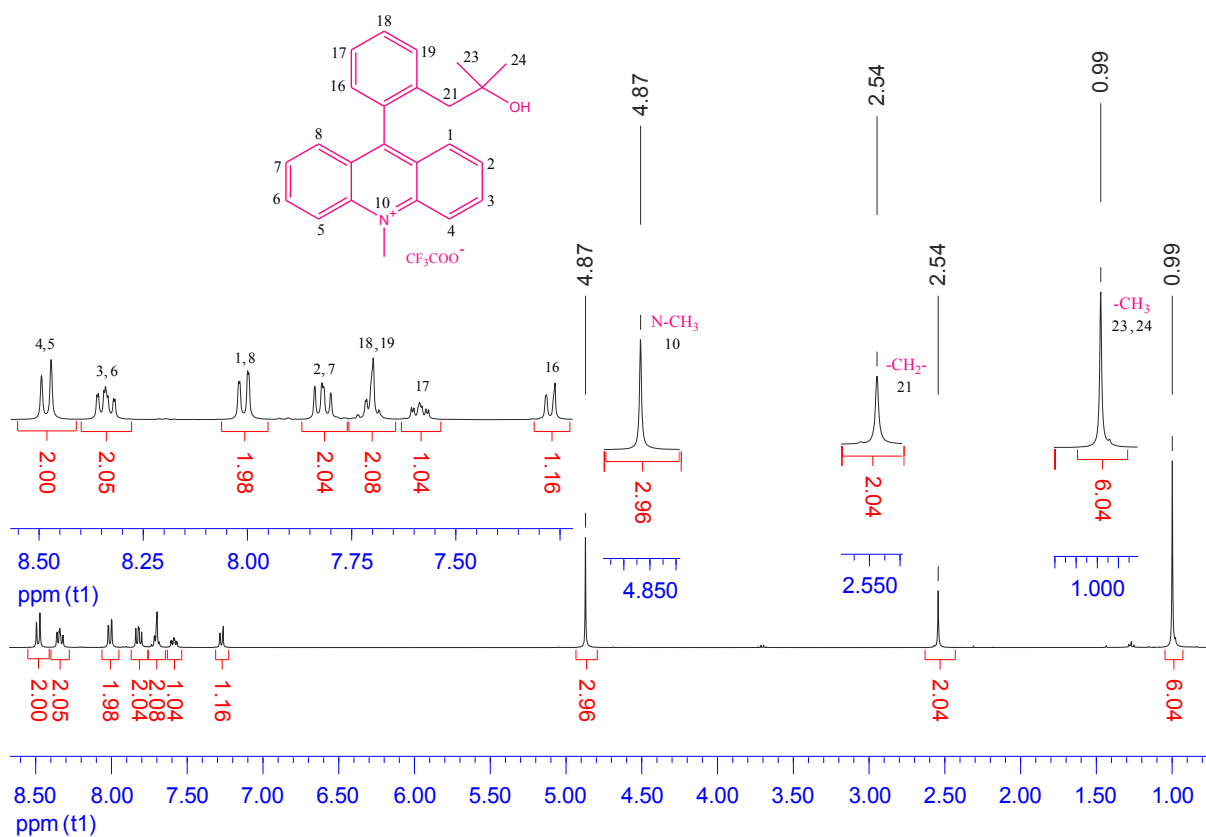
**Abb. 73:** UV/Vis-Spektren des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] (—) ( $c = 5.9 \cdot 10^{-5}$  M) und 9-(2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalzes (—) ( $c = 5.9 \cdot 10^{-5}$  M) in EtOH bei 22 °C

Interessanterweise wurde dabei erkannt, dass das 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman], im Gegensatz zu den an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridanen und ähnlich zu

den nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-arylacridanen<sup>[24, 27]</sup>, in reinem Methanol ionogen ist.



**Abb. 74:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1d** in CDCl<sub>3</sub> (400 MHz)



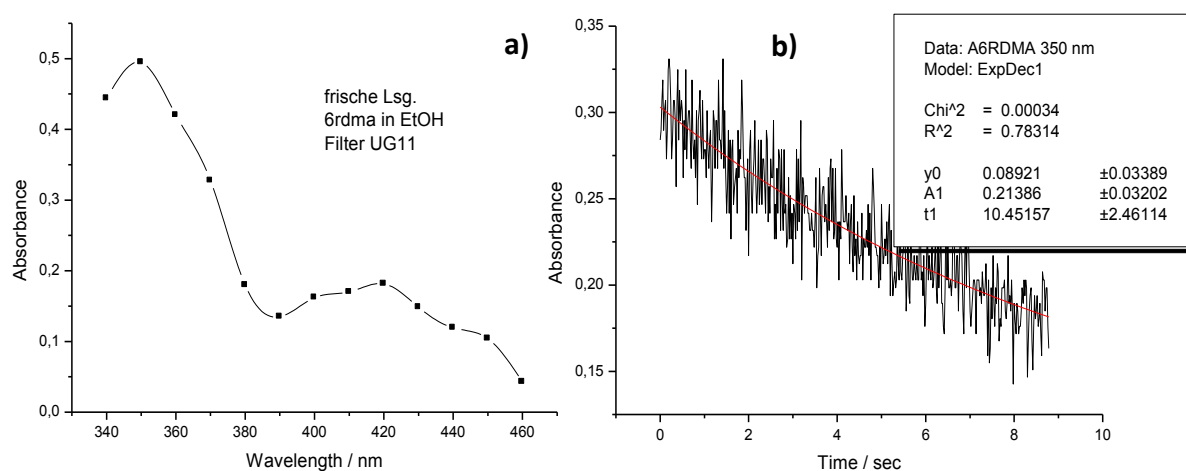
**Abb. 75:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 9-(2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)phenyl)-10-methylacridinium-trifluoroacetat **16d** in CDCl<sub>3</sub> (400 MHz)

Die Strukturen der beiden Verbindungen wurden unter anderem durch die NMR-Spektroskopie bestätigt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Spiroacridans zeigt z. B. die gut aufgelösten aromatischen Wasserstoffsignale im Intervall  $\delta = 6.80\text{--}7.32$  ppm, die  $^1\text{H}$ -Signale der Methylgruppe am Stickstoffatom bei 3.58 ppm und die als Singulett erscheinenden Protonensignale der Methylengruppe der Seitenkette bei 2.91 ppm. Die verbindungspezifischen  $^1\text{H}$ -Signale der beiden Methylgruppen liegen bei 1.19 ppm (Abb. 74). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Spiroacridans zeigt das charakteristische Signal des Spiroatoms (C-9/1') bei 76.1 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des entsprechenden Acridiniumsalzes erscheinen die verbindungspezifischen  $^1\text{H}$ -Signale der beiden Methylgruppen der Seitenkette bei 0.99 ppm, die der Methylengruppe bei 2.54 ppm und die Protonensignale der Methylgruppe am Stickstoffatom bei 4.87 ppm. Das Aufspaltungsmuster sowie die chemische Verschiebung der restlichen aromatischen Protonensignale sind analog zu denen der Acridiniumsalze der unsubstituierten Spiroacridane (Abb. 75).

Das hochaufgelöste EI-Massenspektrum des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** zeigt, wie in dem Kapitel 4.2.1 bereits berichtet wurde, im Gegensatz zu den EI-Massenspektren der an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridane keinen weiteren Kationenpeak kleinerer Masse ([M-H]) neben dem Molekülpeak des Spiroacridans ([M]). Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass keine thermische Bildung des H-Acridans mit einer Aldehydfunktion an der Seitenkette mehr stattfindet.

#### 4.5.2 Verbesserte Reversibilität der Photoheterolyse

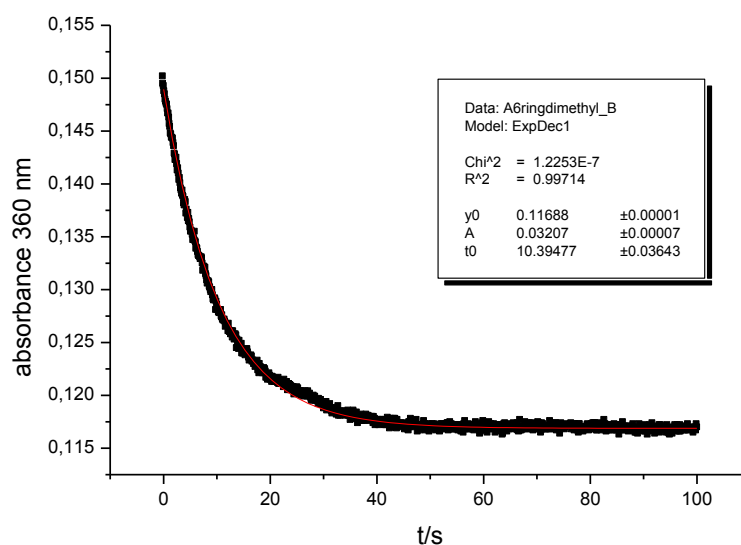
Ähnlich wie die vorher synthetisierten Spiroacridane, unterliegt auch das dimethylsubstituierte Spiroacridan unter Lichteinwirkung in polaren protischen (MeOH, EtOH, i-PrOH) sowie in polaren aprotischen (MeCN) Lösungsmitteln einer Photoheterolyse, die die Entstehung einer zwitterionischen Acridiniumverbindung zur Folge hat. Die Bildung des Acridinium-Intermediats konnte unter anderem mittels Kurzzeitspektroskopie nachgewiesen werden. Die Abbildung 76 a) zeigt z. B. die typischen charakteristischen Absorptionsbanden der zwitterionischen Acridiniumverbindung **2 d** (die allerdings



**Abb. 76:** Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen ( $\mu\text{s}$ -flash) der Photoheterolyse des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** in EtOH a) ein Fragment des Absorptionsspektrums der transienten Acridiniumverbindung **2 d** b) ein Fragment der Abklingkurve der Absorption bei 360 nm der transienten Acridiniumverbindung **2 d**

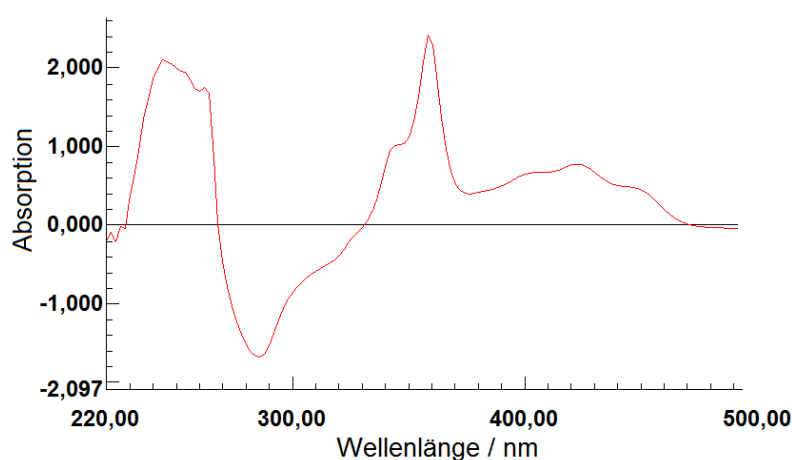
etwas mehr hypsochrom verschoben sind im Vergleich zum korrespondierenden Acridiniumsalz **16 d** als im Falle der anderen Spiroacridane), während in der Abbildung 76 b) eine bei 360 nm gemessene Abklingkurve der Transientenabsorption zu sehen ist, die eine Lebensdauer des Acridinium-Intermediats in Ethanol von 10 s ergibt.

Solche Lebensdauer erlaubt es jedoch, die Abklingkinetik der gebildeten Acridiniumverbindung und die Absorptionsspektren des Transienten auch mit konventioneller UV-Vis-Spektroskopie zu erfassen (Abb. 77 und 78). Auch hier ergibt die Abklingkurve der Absorption bei 360 nm nach einer etwas längeren Bestrahlung des Spiroacridans eine Lebensdauer des Acridinium-Intermediats **2 d** von 10 s (Abb. 77).



**Abb. 77:** Abklingkurve der Transientenabsorption bei 360 nm nach einer Bestrahlung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** in EtOH (20 s, HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

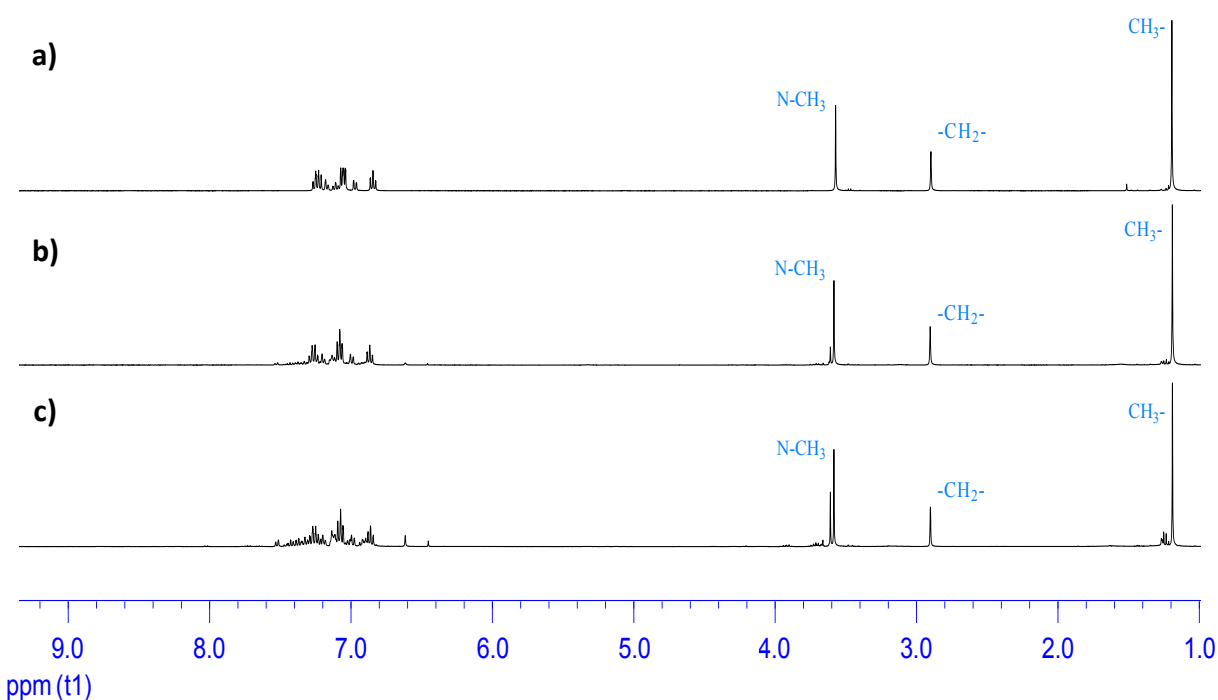
In einem nach mehrmaliger Bestrahlung aufgenommenen Transientenspektrum ist immer noch eine hohe Intensität der Absorptionsbanden des zwitterionischen Produktes **2 d** im positiven Bereich des Spektrums zu sehen (Abb. 78).



**Abb. 78:** Transientenspektrum nach mehrmaliger Bestrahlung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** in dem Lösungsmittelgemisch MeCN/MeOH 5:1 (HBO 200 Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

Die Ergebnisse stationärer langzeitiger Bestrahlungen, die in einigen Beispielen weiter unten aufgeführt sind (Abb. 81, 82 und 84), weisen auch keinen Aufbau der Absorption des Nebenproduktes (H-Acridans) auf.

Der Photoheterolyse des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** schließt sich eine spontane Rekombination der transienten Acridiniumverbindung **2 d** zum ursprünglichen Spiroacridan an. Die Bestrahlungen im präparativen Maßstab, die mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnten, haben belegt, dass die thermische Rückreaktion, ähnlich wie bei den anderen in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Spiroacridanen, nur intramolekular mit der eingebauten Seitenkette verläuft. Es erfolgen kein Austausch der Abgangsgruppe und kein Einbau des Lösungsmittels. Die Abbildung 79 zeigt z. B. die Ergebnisse einer langzeitigen präparativen Bestrahlung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] im Photoreaktor in Ethanol. Sie weist nicht nur die Abwesenheit der Signale einer eingebauten Ethoxygruppe nach, sondern auch das Fehlen der Signale des unerwünschten Nebenproduktes der Photoreaktion, des entsprechenden H-Acridans. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer 30 min bestrahlten ethanolischen Lösung des Spiroacridans, das in der Abbildung 79 nicht mehr erfasst wurde, zeigt ebenso keine Signale des H-Acridans.

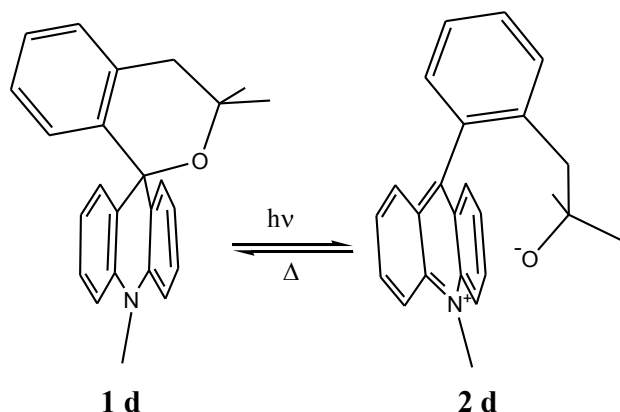


**Abb. 79:** Verfolgung einer langzeitigen präparativen Bestrahlung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** (Photoreaktor, 300 nm, **EtOH**) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) **a)** 0 min **b)** 5 min **c)** 15 min

Die Untersuchungen zur Kinetik der thermischen Rückreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln haben die gleiche Abhängigkeit der Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ergeben, wie bei den unsubstituierten Spiroacridanen. Die Lebensdauer des Acridinium-Intermediats **2 d** nimmt auch hier ab in der Reihenfolge: Methanol  $\rightarrow$  Ethanol  $\rightarrow$  Isopropanol  $\rightarrow$  Acetonitril. Somit besteht auch für die dimethylsubstituierten Spiroacridane die Möglichkeit, die Lebensdauern der zwitterionischen Produkte zu kontrollieren und nach Bedarf zu verändern. Bei der Zusammensetzung des Lösungsmittels muss, wie bei den anderen in dieser Arbeit

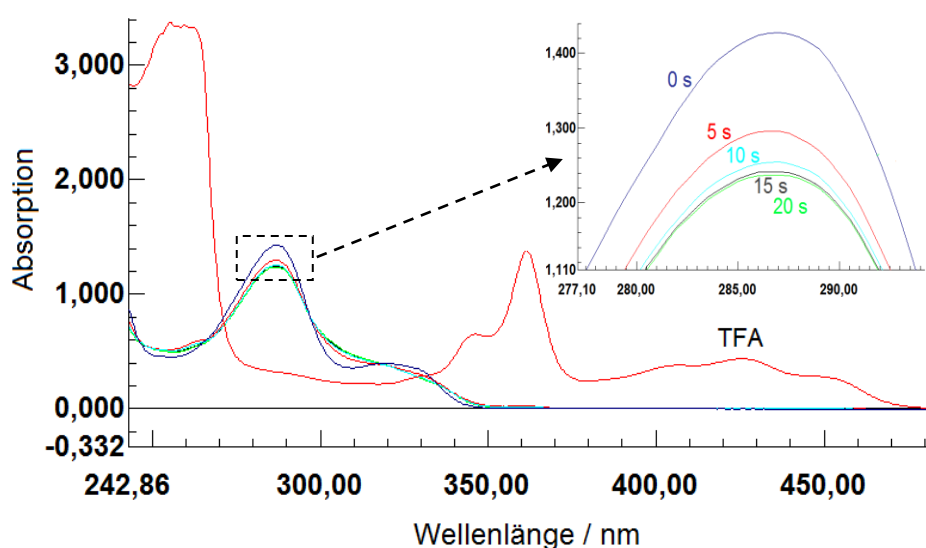


hergestellten Spiroacridanen, auf die Gegenwart von polaren protischen Lösungsmitteln geachtet werden (5 % sind ausreichend), die für die Stabilisierung der transienten Acridiniumverbindung und somit für die schnelle effektive Photoheterolyse<sup>[62]</sup> und das Stattfinden der Rückreaktion unerlässlich sind. Die thermische Rückreaktion vollendet den Schaltvorgang des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** (Abb. 80):



**Abb. 80:** Der Schaltvorgang des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] (Dargestellte Strukturen sind Ergebnisse von MM2-Simulationen)

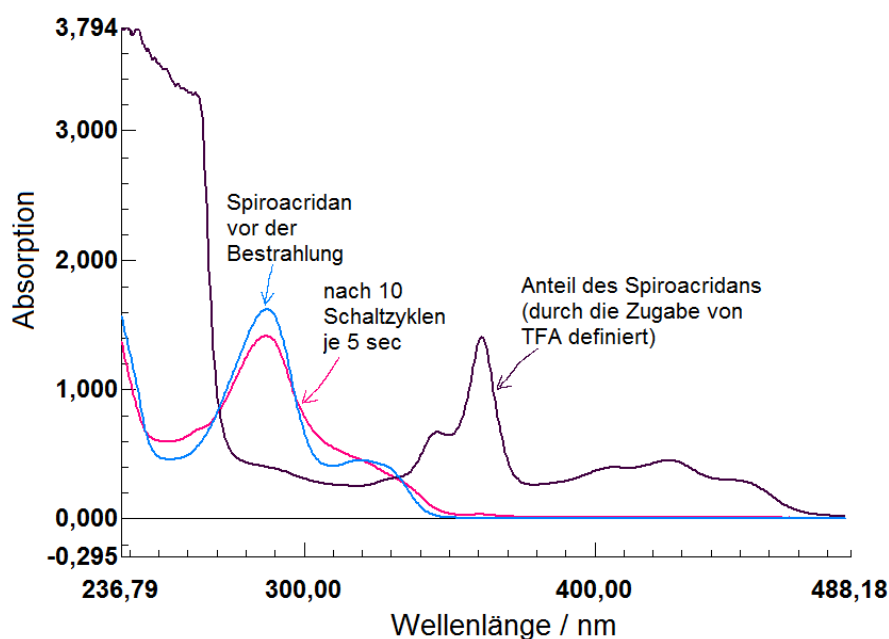
Im Rahmen der Untersuchungen der Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** wurden mehrere Reihen konsequenter Bestrahlungen des Spiroacridans in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen durchgeführt. Einige ausgewählte Beispiele sind den Abbildungen 81, 82, 83 und 84 zu entnehmen. So führen z. B. die aufeinander folgenden Bestrahlungen des dimethylsubstituierten Spiroacridans in Ethanol zu einer minimalen Abnahme der Extinktion, die aber, laut NMR-Spektroskopie, nicht mehr auf die Bildung und Kumulation des H-Acridans zurückzuführen ist (Abb. 81, 82).



**Abb. 81:** Konsequente Bestrahlungen des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** in **EtOH** in einem Küvettenbestrahlungsstand (je 5 s, HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) und anschließende Zugabe der TFA

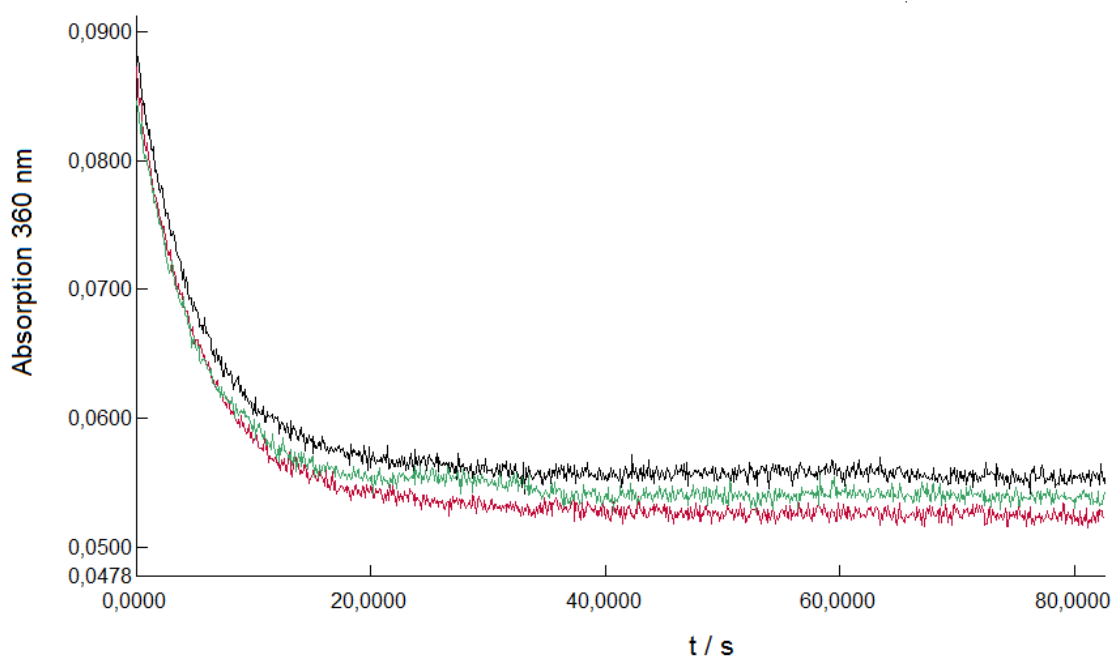
Der Anteil des nach mehreren Schaltvorgängen gebliebenen Spiroacridans in bestrahlten Lösungen konnte durch die Zugabe von Trifluoroessigsäure definiert werden. Nach zehn Schaltzyklen je 5 s

belief er sich z. B. auf ca. 98 % (Abb. 82):



**Abb. 82:** Darstellung der Ergebnisse einer Reihe konsekutiver Bestrahlungen des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] in **EtOH** (10 Mal je 5 s, HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

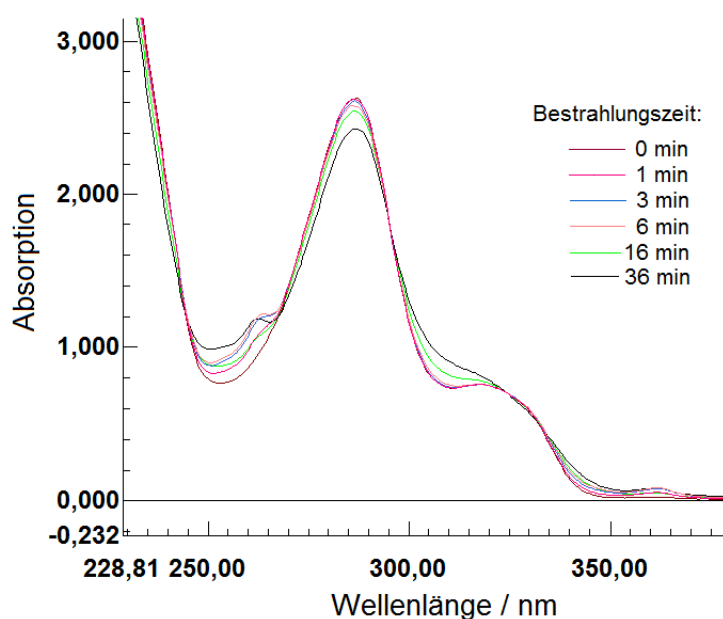
Die in Methanol durchgeführten Kinetik-Messungen weisen keinen sichtbaren Abfall der Absorption des zwitterionischen Produktes **2 d** in einer Reihe aufeinander folgender Bestrahlungen auf. Die ursprüngliche Intensität der Absorption des Acridinium-Intermediats wird auch nach der zehnten Belichtung erreicht (Abb. 83):



**Abb. 83:** Abklingkurven der Absorptionen bei 360 nm nach den konsekutiven Bestrahlungen des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] je 5 s in **MeOH** (HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) (grün – erste Bestrahlung; braun – vierte Bestrahlung; schwarz – zehnte Bestrahlung)

Die konsekutiven Bestrahlungen des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** in

einem alkoholhaltigen Lösungsmittelgemisch (wie z. B. Acetonitril/Methanol 5:1) führen, trotz der verlängerten Bestrahlungszeiten, zu einer noch geringeren Abnahme der Extinktion des Spiroacridans als in reinem Alkohol (Abb. 84).



**Abb. 84:** Ergebnisse einer Bestrahlungsreihe des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** in **MeCN/MeOH 5:1** (HBO 200, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

Die Ergebnisse einer langzeitigen präparativen Bestrahlung des dimethylsubstituierten Spiroacridans im Photoreaktor in dem Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Methanol 5:1 bestätigen anhand der NMR-Spektroskopie, dass das Hauptprodukt einer mehrfachen Bestrahlung fast ausschließlich Spiroacridan ist. So sind in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sogar nach einer 90 minütigen Belichtung hauptsächlich die  $^1\text{H}$ -Signale des Spiroacridans und keine Protonensignale des H-Acridans zu sehen. Eine Zugabe der deuterierten Trifluoroessigsäure zu der bestrahlten Lösung überführt das Spiroacridan ins Acridiniumsalz und ermöglicht eine erneute Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums, das jetzt größtenteils die Signalsätze des Acridiniumsalzes zeigt. Eine dreistündige Bestrahlung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** im Photoreaktor in demselben Lösungsmittelgemisch führt allerdings zur Zerstrahlung des Photoschalters.

#### 4.5.3 Zusammenfassung

Das dimethylsubstituierte Spiroacridan unterliegt bei einer Bestrahlung der Photoheterolyse, die in der Bildung der transienten Acridiniumverbindung resultiert. Die darauffolgende spontane thermische intramolekular verlaufende Rückreaktion zum ursprünglichen Spiroacridan schließt den Schaltvorgang ab. Sie erfordert allerdings, wie bei den anderen in dieser Arbeit hergestellten Spiroacridanen, die Anwesenheit eines polaren protischen Lösungsmittels. Durch die zweifache Substitution an der Seitenkette ist es gelungen, die unerwünschte Nebenreaktion zum Aldehyd (H-Acridan), die bei den unsubstituierten Spiroacridanen zu beobachten war, zu unterbinden. Dies hatte eine drastische Verbesserung der Reversibilität der Photoheterolyse im Vergleich zu den unsubstituierten Spiroacridanen zur Folge. Die Anzahl der Schaltzyklen kann noch zusätzlich durch

die Anwendung der Lösungsmittelgemische mit einem niedrigen Alkoholgehalt erhöht und die Ermüdung des Photoschalters hinausgezögert werden.

#### 4.6 Oxidative Aminoarylierung mit S zur Herstellung des Spirodihydrofurans mit Aminofunktion

Neben der metallorganischen Synthese wurde in der vorliegenden Arbeit auch eine andere Methode zur Herstellung der photoschaltbaren Heterospirane auf Acridanbasis verwendet, in der die oxidative Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[46, 47, 48, 49, 51, 52]</sup> involviert ist. Die Letztere besteht, wie es in dem Kapitel 4.1 schon erwähnt wurde, in der Kondensation von Arylaminen mit quaternären Acridiniumsalzen in Gegenwart vom Oxidationsmittel und verspricht sehr hohe Ausbeuten und kurze Reaktionszeiten. Vom Vorteil ist auch die Tatsache, dass die Reaktionsprodukte bereits über eine Aminofunktion im Phenylring verfügen und somit nicht nur reine Modellverbindungen darstellen, sondern gleich zu den Rotaxanen ausgebaut werden können. Es wurde beschlossen, zuerst das Acridiniumsalz für den einfachsten Vertreter der Reihe der an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridane mit Hilfe der klassischen Variante der o. g. Methode, der oxidativen Aminoarylierung mit Schwefel, zu synthetisieren, um zu prüfen, ob die Reaktion trotz der Anwesenheit der Hydroxymethylgruppe in der meta-Stellung zur Aminogruppe stattfindet und wie stark die Ausbeute dadurch herabgesetzt wird. Im Anschluss daran sollte untersucht werden, ob die photochemischen Eigenschaften des aus dem entsprechenden Acridiniumsalz erzeugten 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** analog zu denen des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** sind.

##### 4.6.1 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]: Synthese und Eigenschaften

Die Synthese des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** ausgehend von 10-Methylacridiniumiodid<sup>[83, 84, 85]</sup> **11** und 3-Aminobenzylalkohol erfolgte im ersten Schritt unter Verwendung der von O.N. Chupakhin et al.<sup>[46]</sup> entwickelten Methode. Im zweiten Schritt wurde das als Rohprodukt hergestellte 9-(4-Amino-2-(hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridiniumiodid noch während der Reinigung durch die Zugabe von Triethylamin ins Spiroacridan, das 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan], überführt (Abb. 85).

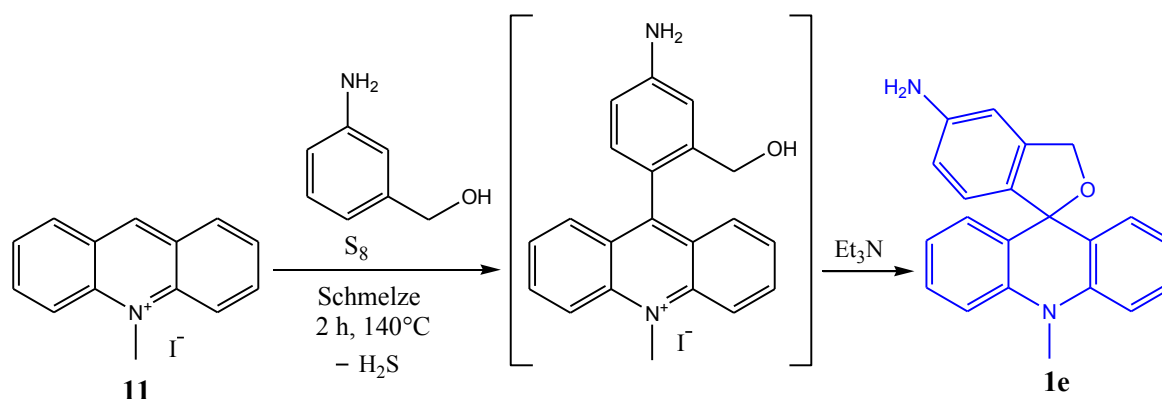
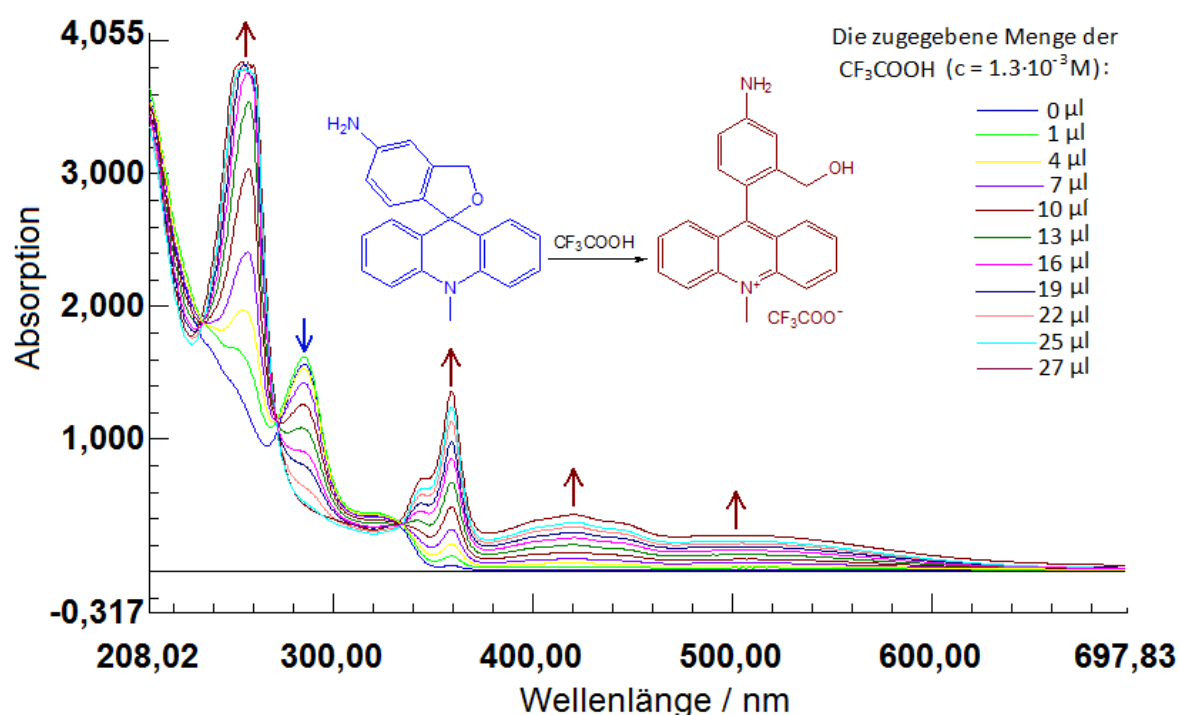


Abb. 85: Herstellung des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]<sup>[69]</sup>

Da diese Umwandlung quantitativ verläuft, ist die Ausbeute des Spiroacridans eigentlich die des Acridiniumsalzes. Diese beträgt 38 %. Somit wird ersichtlich, dass die Anwesenheit der Hydroxymethylgruppe in der meta-Stellung zur Aminogruppe im Phenylring zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute der oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin im Vergleich zum Anilin oder Arylamin (meist über 90 %) <sup>[46]</sup> führt. Neben dem Hauptprodukt der Reaktion konnte eine große Menge des Nebenproduktes, N-Methylthioacridon, isoliert werden.

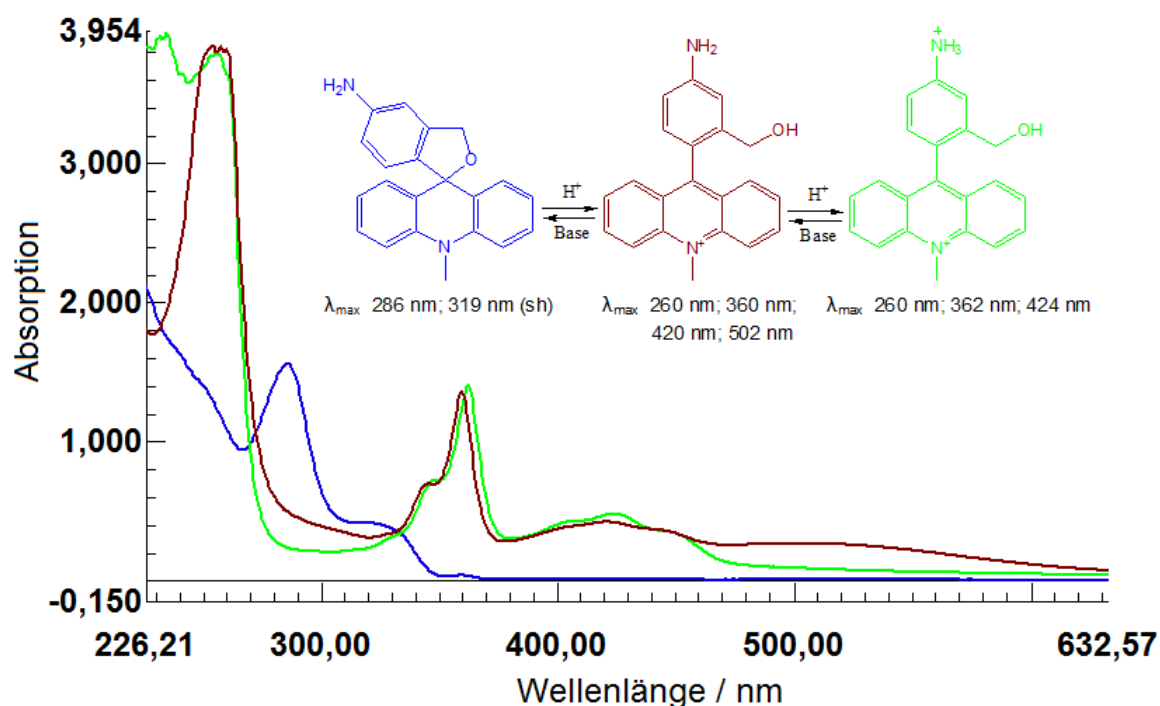
Das entsprechende Acridiniumsalz, das 9-(4-Amino-2-(hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridinium-trifluoroacetat **16 e**, wurde später in der Lösung durch die konsequente Zugabe der Trifluoroessigsäure zum 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] hergestellt (Abb. 86). Der Übergang vom Acridan zum Acridiniumsalz wurde von einem Farbumschlag von gelb zu rot begleitet.



**Abb. 86:** Die chemische Umwandlung des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** (10<sup>-4</sup> M) ins 9-(4-Amino-2-(hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalz **16 e** durch die konsequente Zugabe der Trifluoroessigsäure (in MeOH bei 22 °C)

Die Absorptionsspektren des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** und der dazugehörigen Acridiniumsalze sind in den Abbildungen 86 und 87 gezeigt. Im Absorptionsspektrum des Spiroacridans sind die typischen für alle Acridane charakteristischen Absorptionsbanden enthalten. Die Maxima liegen hier bei 286 nm (Hauptbande) und 319 nm (Vorbande). Die Einführung der Aminogruppe in den Phenylring hat wie erwartet (s. a. Kapitel 4.2.1 und 4.4.1) keine Änderungen oder Verschiebungen der Absorptionsbanden zur Folge gehabt. Im Absorptionsspektrum des Acridiniumsalzes sind dagegen einige Veränderungen aufgetreten. Eine neue breite strukturlose Bande, die relativ zur Acridiniumabsorption bathochrom verschoben ist und der Acridiniumsalzlösung rote Farbe verleiht, ist bei 502 nm aufgetaucht. Sie ist auf die intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen der elektronenreichen Aminophenyl-Einheit und der elektronenarmen Acridinium-Einheit zurückzuführen. Die Absorptionsmaxima liegen nun bei 260 nm, 360 nm, 420 nm und 502 nm (Abb. 87). Die Zugabe eines Säureüberschusses zur Acridiniumsalzlösung führt zu der

Protonierung der Aminogruppe. Infolge dessen passiert eine Zustandsumkehrung vom delokalisierten Charge-Transfer-Zustand niedrigerer Energie zum lokalisierten angeregten Zustand des Acridiniumchromophors<sup>[66, 67]</sup>. Im Absorptionsspektrum des Acridiniumsalzes sind dann wieder die zwei strukturierten  $\alpha$ - und  $p$ -Banden bei 362 nm und 424 nm zu sehen (Abb. 87).



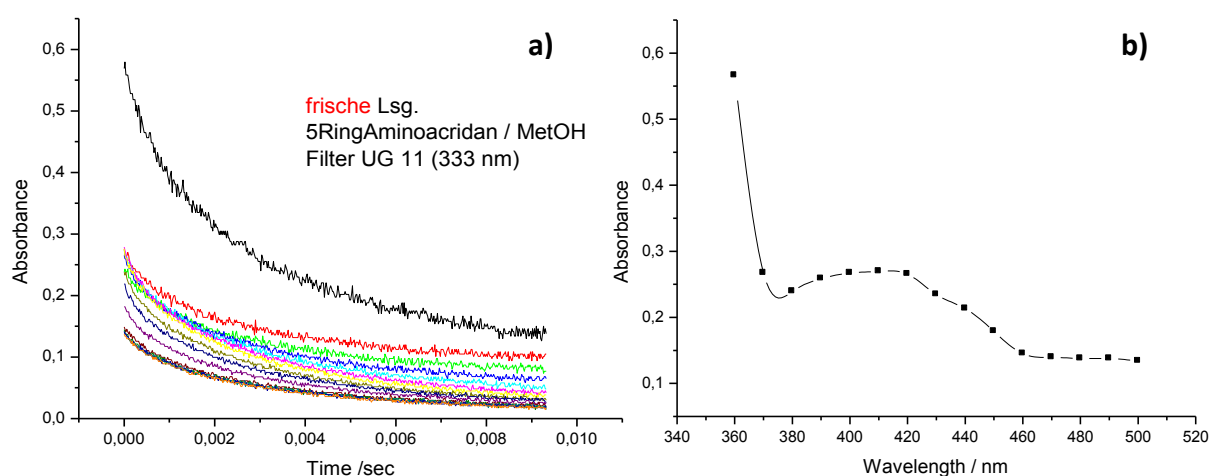
**Abb. 87:** UV/Vis-Spektren des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] (—) ( $10^{-4}$  M), 9-(4-Amino-2-(hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalzes (—) ( $10^{-4}$  M) und 9-(4-Ammonio-2-(hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalzes (—) ( $10^{-4}$  M) in MeOH bei 22 °C

Wie es in dem Kapitel 4.2.1 bereits erwähnt wurde, führt die Anwesenheit starker Elektronendonator-Substituenten (hier die Aminogruppe) in der Phenylgruppe in der 9-Position zur kompletten Löschung der Fluoreszenz der Acridiniumsalze<sup>[17, 67, 68]</sup>. Demzufolge fluoresziert das 9-(4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenyl)-10-methylacridiniumsalz **16 e** nicht. Durch die Protonierung der Aminogruppe kann die Fluoreszenzlöschung wegen der Verminderung der gesamten Elektronendichte des Arylsubstituenten aufgehoben werden<sup>[66, 67]</sup>. Das 9-(4-Ammonio-2-(hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridiniumsalz ist z. B. wieder fluoreszenzfähig.

Die Struktur des Spiroacridans wurde mittels Kernresonanz- und Massenspektroskopie bestätigt. Die NMR-Spektren des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** sind denen des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1a** ziemlich ähnlich. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt z. B. die Signale der aromatischen Protonen zwischen 6.61 und 7.40 ppm. Dabei sind sowohl die Signalsätze der Acridan-Einheit, als auch die des trisubstituierten Phenylringes deutlich erkennbar. Die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom erscheinen bei 3.60 ppm. Die Protonen der Methylengruppe der Seitenkette liegen bei 5.05 ppm. Die <sup>1</sup>H-Signale der Aminogruppe finden sich als breites Singulett bei 3.74 ppm. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Spiroacridans zeigt das charakteristische Peak des Spiro-C-Atoms (C-9/1') bei 86.4 ppm.

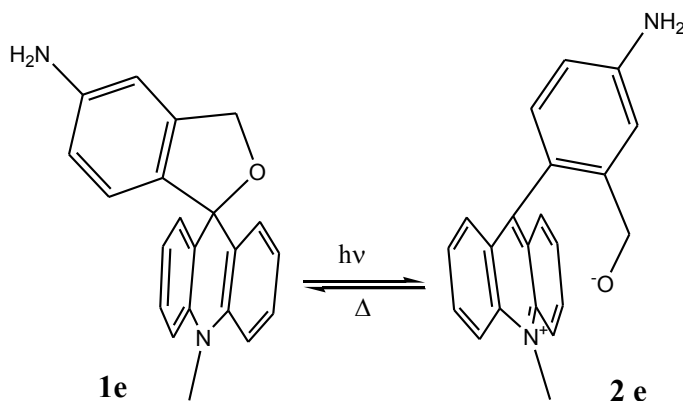
#### 4.6.2 Photochemie des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]

Unter Lichteinwirkung wird das 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] **1e** der Photoheterolyse unterzogen, die zur Bildung einer transienten Acridiniumverbindung **2e** führt. Die Existenz des Acridinium-Intermediats konnte mittels Flash-Photolyse belegt werden. Die Abbildung 88 a) visualisiert z. B. die Abklingkurven der Absorptionen bei verschiedenen Wellenlängen, die eine durchschnittliche Lebensdauer des zwitterionischen Produktes **2e** in Methanol von 3 ms ergeben. Diese Lebensdauer ist mit der des zwitterionischen Produktes **2a** des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] (7 ms) vergleichbar (s. a. Kapitel 4.3.1). Die beiden liegen nämlich im Millisekundenbereich. Die Abbildung 88 b) zeigt ein Fragment des Absorptionsspektrums der transienten Acridiniumverbindung.



**Abb. 88:** Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen ( $\mu$ s-flash, 330 nm) der Photoheterolyse des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** in MeOH a) Abklingkinetik des Acridinium-Intermediats **2e** bei verschiedenen Wellenlängen b) ein Fragment des Absorptionsspektrums des Acridinium-Intermediats **2e**

Der heterolytischen Photodissoziation des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] schließt sich eine spontane thermische Rekombination zum ursprünglichen Spiroacridan. Ähnlich wie bei allen anderen in dieser Arbeit hergestellten Spiroacridanen, verläuft die sehr schnelle Rückreaktion intramolekular mit der eingebauten Seitenkette und erfordert die Anwesenheit der polaren



**Abb. 89:** Der Schaltvorgang des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] (Dargestellte Strukturen sind Ergebnisse von MM2-Simulationen)

protischen Lösungsmitteln, die zur Stabilisierung der transienten Acridiniumverbindungen durch Solvatationseffekte beitragen. Auf umfangreiche kinetische Untersuchungen der Rückreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen wurde wegen der zu kurzen Lebensdauer des Acridinium-Intermediates **2 e** verzichtet. Es kann jedoch die gleiche Abhängigkeit der Lebensdauer des Zwitterions von der Zusammensetzung des Lösungsmittels wie bei den anderen Spiroacridanen vermutet werden. Die thermische Rückreaktion vervollständigt den Schaltvorgang des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** (Abb. 89).

Bei den Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** wurde eine ähnliche Abnahme der Extinktion des Spiroacridans in einer Reihe aufeinander folgender Bestrahlungen in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet, wie bei den unsubstituierten Spiroacridanen und dem 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1c**. Die Kinetik-Messungen, die nur durch die Flash-Photolyse zugänglich waren, wiesen auch einen Abfall der Absorption in einer Reihe konsekutiver Bestrahlungen auf. Hieraus lässt sich schließen, dass der Schaltvorgang zwar einige Male wiederholt werden kann, die Reversibilität der Photoheterolyse des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] **1e** jedoch durch die gleiche Nebenreaktion beeinflusst wird, wie bei den anderen an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridanen. Das photochemische Verhalten des 5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] ist analog zu dem der unsubstituierten Spiroacridanen und dem 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman].

Das beschriebene photochrome Molekül ist nicht ionogen in reinem Methanol und seine Anwendungen können genauso breit sein wie die der unsubstituierten Spiroacridane. Für den Einbau in die Rotaxane wird dieser Photoschalter dennoch als ungeeignet eingeschätzt.

Am Beispiel von Spirodihydrofuran wurde in dem Kapitel 4.6 gezeigt, dass die oxidative Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin eine durchaus anwendbare Methode zur Herstellung der 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalze, der Vorstufen für die photoschaltbaren Spiroacridane, ist. Im Gegensatz zur der vorher beschriebenen metallorganischen Eintopfsynthese (Kapitel 4.2, 4.4 und 4.5) liefert sie ein Produkt, das dank der Aminofunktion im Phenylring direkt weiter zu den Achsenmolekülen ausgebaut werden kann.

Nun wird versucht, mit Hilfe dieser Methode eine Reihe der dimethylsubstituierten Spiroacridane mit Aminofunktion zu synthetisieren. Da die entsprechenden Vorstufen die tertiären Alkohole darstellen, wird hier die schonendere Variante dieser Methode (s. a. Kapitel 4.1, Tab. 1), die oxidative Aminoarylierung mit Sauerstoff, angewendet.

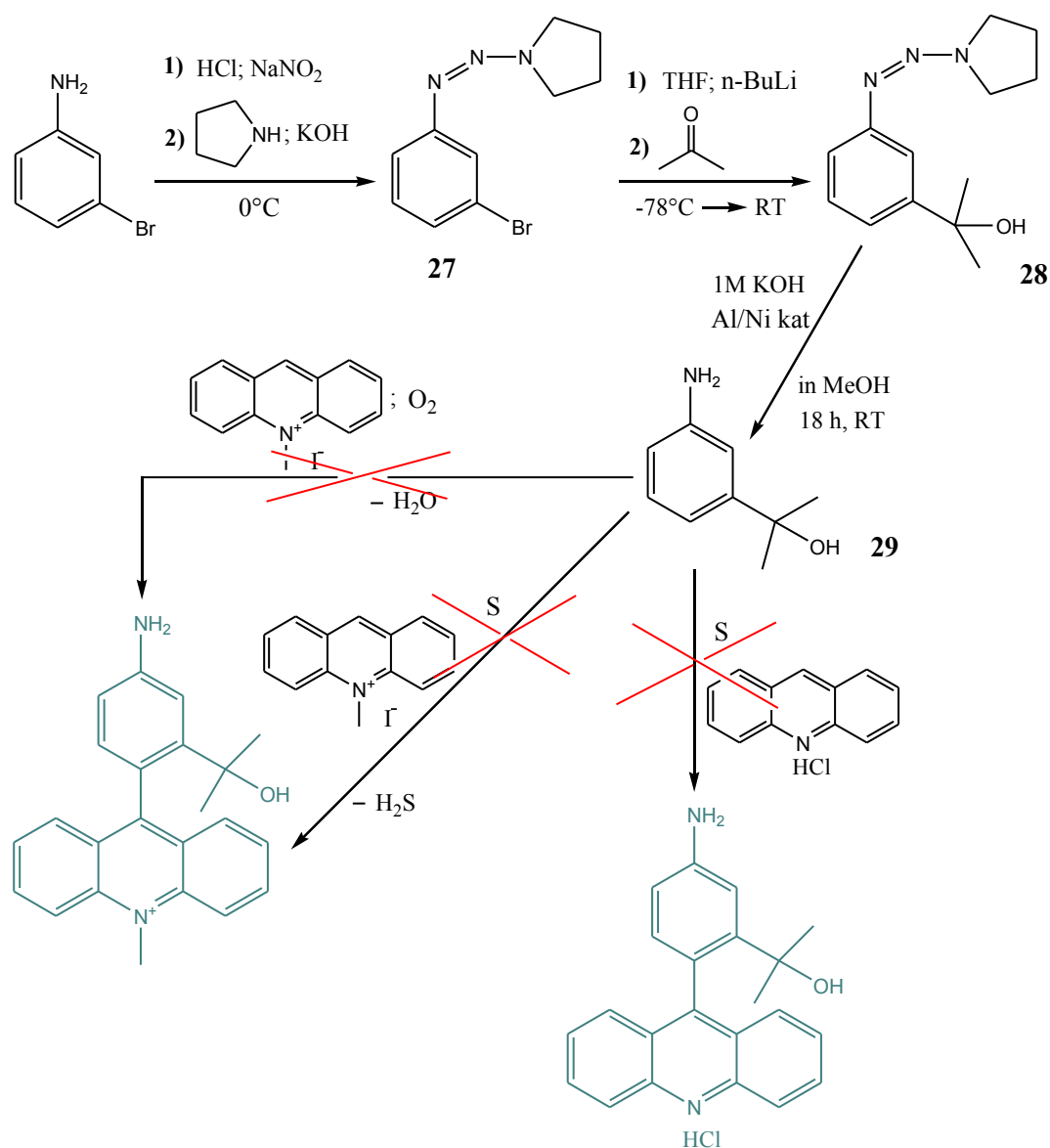
## **4.7 Oxidative Aminoarylierung mit O<sub>2</sub> zur Herstellung der dimethylsubstituierten Spiroacridanen mit Aminofunktion**

### **4.7.1 Versuche zur Herstellung von 5'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]**

Es wurde geplant, das 5'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] in zwei Schritten herzustellen. Im ersten Schritt sollte das entsprechende 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalz mit Hilfe der oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin synthetisiert



werden. Im zweiten Schritt sollte das hergestellte Acridiniumsalz durch die Zugabe von Triethylamin ins Spiroacridan überführt werden. Die unmittelbare Vorstufe für das 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalz stellt einen tertiären Alkohol, das 2-(3-Aminophenyl)propan-2-ol **29**, dar. Er ist nicht käuflich zu erwerben und wurde unter Verwendung der von M.L. Gross et al.<sup>[86]</sup> entwickelten dreistufigen Syntheseroute ausgehend von 3-Bromanilin hergestellt (Abb. 90). In der ersten Stufe wurde das 3-Bromanilin mittels Diazotierung und anschließende Reaktion des Arendiazoniumsalzes mit Pyrrolidin in der wässrigen KOH-Lösung ins Triazen, das [(3-Bromphenyl)azo]pyrrolidin **27**, verwandelt. Die freie Aminogruppe wurde damit geschützt. In der zweiten Stufe reagierte das durch einen Halogen-Metall-Austausch bei der Umsetzung des [(3-Bromphenyl)azo]pyrrolidins **27** mit *n*-Butyllithium erzeugte Arylcarbanion mit Aceton unter Bildung des tertiären Alkohols **28**. Die Triazen-Funktion blieb während dieser Reaktion erhalten, da sie unter den basischen Bedingungen stabil ist. In der dritten Stufe erfolgte die Entfernung der Aminoschutzgruppe in der methanolischen KOH-Lösung durch die Hydrogenolyse des Aryltriazens in Gegenwart einer Aluminium-Nickel-Legierung als Katalysator (Abb. 90).



**Abb. 90:** Syntheserouten zur Herstellung der Vorstufen des 5'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]

Die Umsetzung des gewonnenen 2-(3-Aminophenyl)propan-2-ols **29** mit 10-Methylacridiniumiodid in Butanol unter ständigem Rühren und einer ununterbrochenen Sauerstoffzufuhr (Luftsauerstoff) bei 105 °C (innere Temperatur) im Rahmen der oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[47]</sup> ergab nicht das gewünschte Produkt (Abb. 90). Es konnten nach der Reaktion nur das zum Teil nicht umgesetzte 10-Methylacridiniumiodid und das Nebenprodukt der Aminoarylierung, 10-Methylacridin-9(10*H*)-on, isoliert werden. Eine mehrfache Wiederholung des Versuches brachte auch unter neunfacher Verlängerung der Reaktionszeit (bis zu 14 Stunden) keine Umsetzung.

Der Einsatz vom Schwefel als Oxidationsmittel bei der Reaktion des 2-(3-Aminophenyl)propan-2-ols **29** mit 10-Methylacridiniumiodid nach der Arbeitsvorschrift vom O.N. Chupakhin<sup>[46]</sup> führte auch zu unbefriedigenden Ergebnissen. Es wurde nur eine beträchtliche Menge des Nebenproduktes, das 10-Methylacridin-9(10*H*)-thion, isoliert und nicht das erwartete 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalz (Abb. 90).

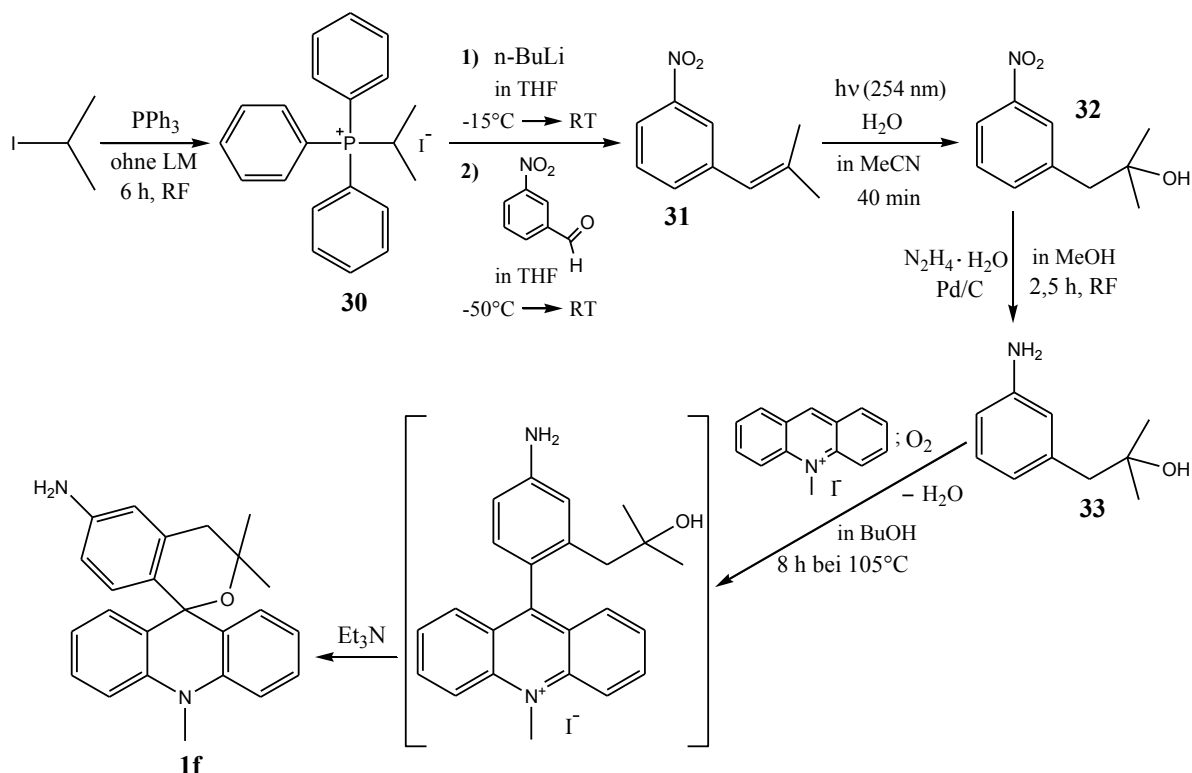
Die Umsetzung des 2-(3-Aminophenyl)propan-2-ols **29** mit Acridin-Hydrochlorid in Gegenwart vom Schwefel<sup>[49, 87]</sup> lieferte auch nicht das gewünschte Produkt (Abb. 90). Da die Position 9 des Acridins nicht so ein hohes Elektronendefizit wie die Position 9 des 10-Methylacridiniumiodids vorweisen kann, sollte in diesem Fall ohnehin eine noch kleinere Ausbeute der oxidativen Aminoarylierung erwartet werden<sup>[46]</sup>.

In dem Kapitel 4.6 wurde bereits gezeigt, dass die Anwesenheit der Hydroxymethylgruppe in der meta-Stellung zur Aminogruppe im Phenylring den gewöhnlichen Reaktionsablauf der Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin stört, wodurch die Ausbeute (von über 90 % bei Anilin bis zu 38 % bei 3-Aminobenzylalkohol) vermindert wird. Die Anwesenheit einer wesentlich sperrigeren Hydroxyisopropylgruppe in der meta-Stellung zur Aminogruppe wie bei dem 2-(3-Aminophenyl)propan-2-ol **29** führt vermutlich zur kompletten Blockierung der para-Position zur Aminogruppe und die Aminoarylierung geht dann über die orto-Position unter Bildung eines unerwünschten 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalzes, das nicht ins Spiroacridan umgewandelt werden kann. Die UV/Vis-Spektren des säulenchromatographisch vorgereinigten Rohproduktes stehen im Einklang mit dieser Vermutung. Eine vollständige Isolierung dieses Acridiniumsalzes gelang jedoch nicht.

#### 4.7.2 Synthese des 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans]

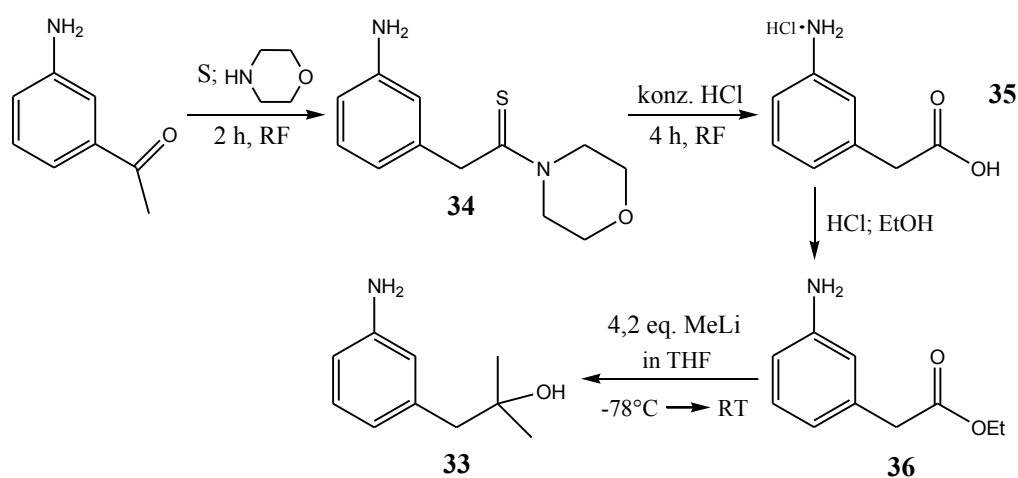
Den Ausgangspunkt für die Synthese der Vorstufe des 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1f** nach einer von O.N. Chupakhin entwickelten Methode<sup>[47]</sup> stellt der 1-(3-Aminophenyl)-2-methylpropan-2-ol **33** dar. Er wurde in vier Stufen hergestellt (Abb. 91). In der ersten Stufe reagiert das Triphenylphosphin in einer S<sub>N</sub>2-Reaktion mit Isopropyljodid zum Isopropyltriphenylphosphoniumiodid<sup>[88, 89]</sup> **30**. Das Letztere wird in der zweiten Stufe durch die Einwirkung von n-Butyllithium in das entsprechende Alkylidenphosphoran überführt, das in situ eine Wittig-Reaktion mit 3-Nitrobenzaldehyd eingeht<sup>[90]</sup>. Das daraus resultierende β,β-Dimethyl-3-nitrostyren **31** unterliegt in der dritten Stufe einer präparativen Photoaddition von Wasser, die unter Bildung eines anti-Markovnikov Additionsproduktes, 2-Methyl-1-(3-nitrophenyl)propan-2-ol **32**, verläuft<sup>[91]</sup>. Die anschließende katalytische Reduktion des 2-Methyl-1-(3-nitrophenyl)propan-2-ols **32**

mit Hydrazin Monohydrat in der vierten Stufe liefert den gewünschten 1-(3-Aminophenyl)-2-methylpropan-2-ol **33** (Abb. 91).



**Abb. 91:** Synthese des 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1f**

Eine weitere preiswerte Möglichkeit, die Vorstufe für die oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[47]</sup> zu synthetisieren, ist in der Abbildung 92 dargestellt. Durch die Willgerodt-Kindler-Reaktion kann ausgehend von *m*-Aminoacetophenon unter Einsatz vom Schwefel und Morpholin das *m*-Aminophenylthioacetmorpholid **34** hergestellt werden, das sich unter Einwirkung der konzentrierten Salzsäure in die *m*-Aminophenylessigsäure **35** umwandeln lässt<sup>[92]</sup>. Die anschließende



**Abb. 92:** Alternative Syntheseroute zur Herstellung des 1-(3-Aminophenyl)-2-methylpropan-2-ols **33**

Veresterung der m-Aminophenyllessigsäure und darauffolgende metallorganische Synthese mit Methyllithium (stattdessen kann auch Methylmagnesiumiodid eingesetzt werden) liefert dann den gewünschten 1-(3-Aminophenyl)-2-methylpropan-2-ol **33**. Diese alternative vierstufige Syntheseroute wurde bis zu der vorletzten Stufe ausgeführt, jedoch nicht weiter verfolgt.

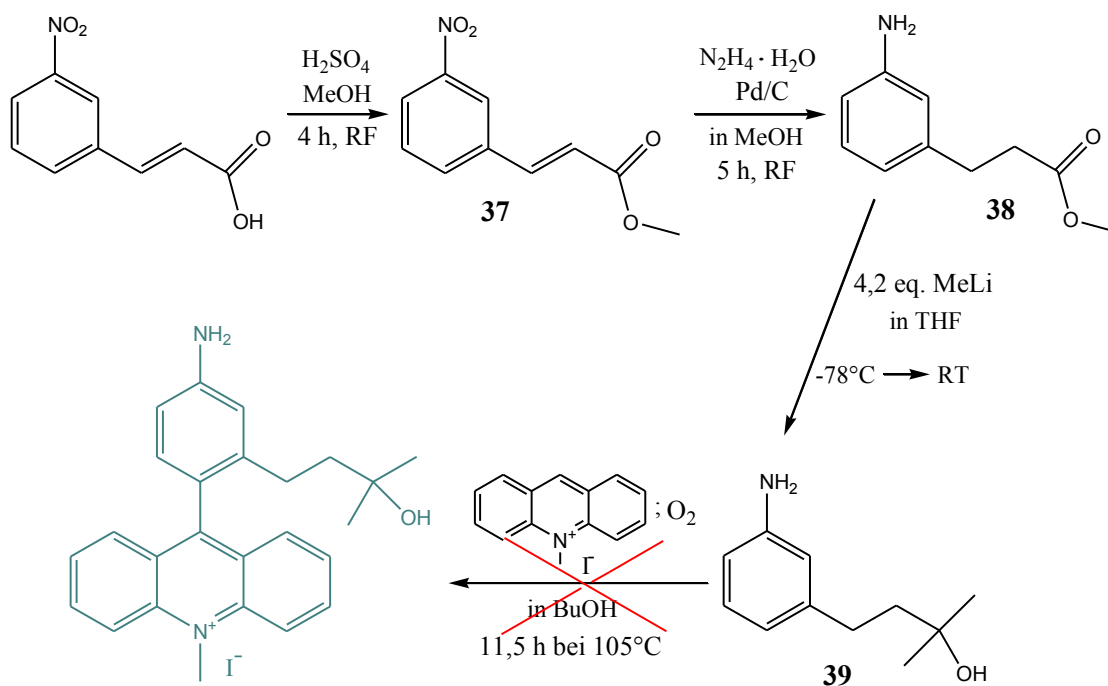
Die Umsetzung des gewonnenen tertiären Alkohols **33** mit 10-Methylacridiniumiodid in Butanol in Gegenwart vom Sauerstoff (Luftsauerstoff) im Rahmen der oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[47]</sup> ergab, wie erwartet, das 9-(4-Amino-2-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenyl)-10-methylacridiniumiodid. Die Ausbeute des Oxidationsproduktes fiel allerdings relativ klein aus und betrug lediglich 15 %. Das Acridiniumsalz wurde noch als Rohprodukt durch die Triethylaminzugabe in das entsprechende Spiroacridan **1f** überführt (Abb. 91). Diese Umwandlung verlief quantitativ und die Ausbeute des Spiroacridans war daher identisch mit der Ausbeute des Acridiniumsalzes. Bei der Isolierung des 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1f** aus dem Rohgemisch wurde eine ähnliche elegante und zeitsparende Reinigungsmethode wie bei dem 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1d** angewendet (s. a. Kapitel 7.2 des Exp. Teils).

Die Menge des Produktes, das durch die in der Abbildung 91 gezeigte Syntheseroute hergestellt werden konnte, lag im mg-Bereich. Dies hat ausgereicht für die Analyse der Substanz mit konventionellen spektroskopischen Methoden (z. B. UV/Vis-, Kernresonanz- und Massenspektroskopie). Weitere photochemische Untersuchungen wurden nicht unternommen.

Angesichts der relativ langen zeitaufwendigen Syntheseroute und kleinen Ausbeute des Endproduktes wird auf den Ausbau dieses Photoschalters zu einem Achsenmolekül für die Rotaxansynthese verzichtet.

#### 4.7.3 Versuche zur Herstellung von 7'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepan]

Es wurde versucht, die Vorstufe für den Siebenringheterospiran mittels oxidativer Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[47]</sup> herzustellen, um dann das resultierende 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalz durch die Triethylaminzugabe in das entsprechende Spiroacridan zu überführen. Der dafür benötigte tertiäre Alkohol **39** wurde in einer dreistufigen Syntheseroute gewonnen. Zuerst erfolgte die Veresterung der m-Nitrozimtsäure zum m-Nitrozimtsäuremethylester<sup>[93, 94]</sup> **37**. Der Letztere wurde einer katalytischen Reduktion<sup>[93, 94]</sup> mit Hydrazinhydrat unterzogen. Daraus resultierender 3-(3-Aminophenyl)propansäuremethylester **38** reagierte mit Methyllithium zum gewünschten 4-(3-Aminophenyl)-2-methylbutan-2-ol **39** (Abb. 93). Die anschließende Umsetzung des tertiären Alkohols **39** mit 10-Methylacridiniumiodid in Butanol in Gegenwart vom Sauerstoff (Luftsauerstoff) im Rahmen der oxidativen Aminoarylierung nach O.N. Chupakhin<sup>[47]</sup> brachte ein Rohprodukt, das laut seinem  $R_f$ -Wert bei der DC-Kontrolle einem 9-Arylamino-10-methylacridiniumsalz entsprechen könnte. Die Behandlung des säulenchromatographisch vorgereinigten Rohproduktes mit Triethylamin ergab jedoch, ähnlich wie im Fall von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepan] (s. dazu Kapitel 4.2.2), nicht das erwartete Spiroacridan. Es konnten keine Spuren der spirocyclischen Verbindung nachgewiesen werden. Daraus kann gefolgert werden, dass obwohl die Aminoarylierung mit dem 4-(3-Aminophenyl)-2-methylbutan-2-ol **39** möglich ist, der Ringschluss zum Siebenringheterospiran nicht funktioniert. Eine

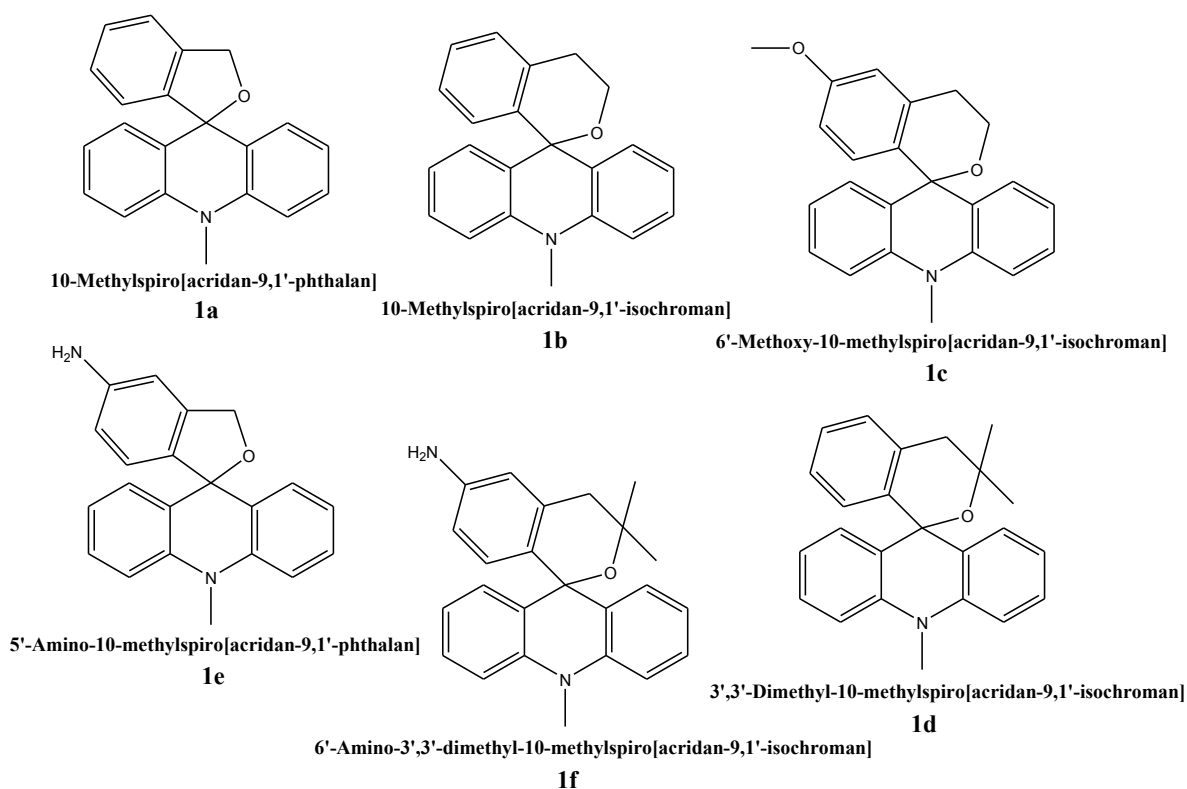


**Abb. 93:** Syntheseroute zur Herstellung der Vorstufe des 7'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-benzo[c]oxepans]

vollständige Isolierung des 9-Arylamino-10- methylacridiniumsalzes wurde aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

## 4.8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe neuartiger photoschaltbarer in der Literatur noch nicht beschriebener Spiroacridane dargestellt (Abb. 94) und photochemisch untersucht. Die Synthesen der Endstufen gelangen entweder über eine Umsetzung des 10-Methylacridin-9-ons mit funktionalisiertem Phenyllithium (im Fall der nicht aminosubstituierten Spiroacridane) oder unter Anwendung der oxidativen Aminoarylierung nach Chupakhin<sup>[46, 47, 48, 49]</sup> (im Fall der aminosubstituierten Spiroacridane). Die Strukturen photochromer spirocyclischer Verbindungen wurden anhand Elementaranalyse, NMR-, Massen-, Absorptions- und Emissionsspektroskopie belegt. Die Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigte die erwartete Struktur der Spiroacridane am Beispiel des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]<sup>[69]</sup> **1a**. Wie es sich herausstellte, zeichnen sich die Spiroacridane im Gegensatz zu den nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-aryl-10-methylacridanen durch die hohe Stabilität der C<sub>9</sub>-O-Bindung aus. Die an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridane **1a**, **1b**, **1c** und **1e** sind z. B. selbst in reinem Methanol nicht ionogen, während die nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-aryl-10-methylacridane<sup>[16, 17, 24, 27]</sup> im Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Acridiniumsalz stehen. Dies betont die erhöhte thermodynamische Stabilität der cyclischen Acridane<sup>[69]</sup>.

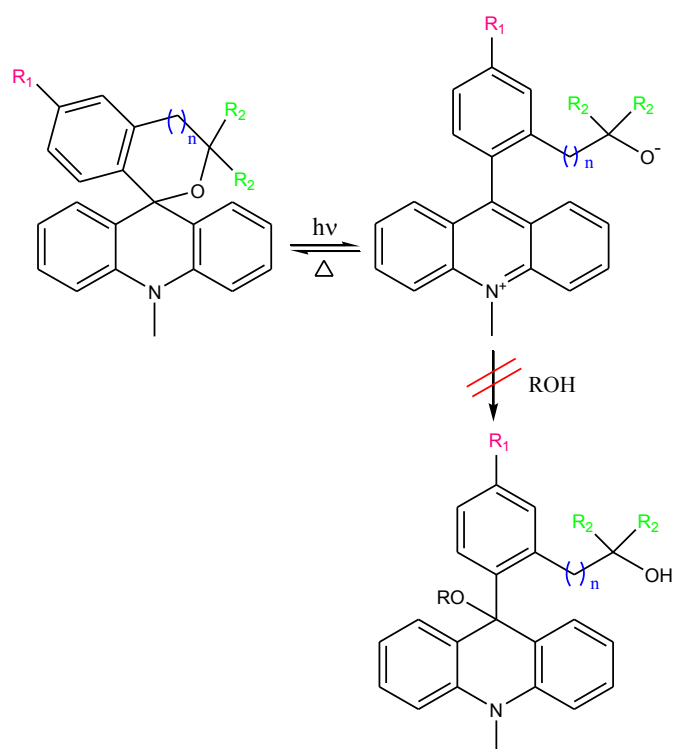


**Abb. 94:** Übersicht der hergestellten neuartigen Photoschalter auf der Basis von Spiroacridanen

Die umfangreichen photochemischen Untersuchungen der neuartigen Spiroacridane haben gezeigt, dass diese photoaktiven spirocyclischen Verbindungen bei einer Bestrahlung mit Licht  $\lambda > 300$  nm bei Raumtemperatur in polaren protischen (MeOH, EtOH, i-PrOH) sowie in polaren aprotischen (MeCN) Lösungsmitteln und deren Gemischen einer Photoheterolyse unterliegen, die mit hoher Effizienz zur Furan- bzw. Pyranringöffnung und somit zur Entstehung zwitterionischer Acridiniumverbindungen führt<sup>[69]</sup> (Abb. 95 und 96). Die im Lösungsmittelgemisch MeCN/MeOH gemessenen Quantenausbeuten dieser Photoreaktion fielen mit etwa 0.5 relativ gut aus<sup>[69]</sup>. Da die ursprünglichen

Spiroacridane und gebildete Acridiniumverbindungen bei verschiedenen Wellenlängen absorbieren (die langwelligste Absorptionsbande eines Spiroacridans liegt bei 320 nm), kann die Photoheterolysereaktion leicht mit der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden. So lässt sich die Bildung der Acridinium-Intermediate z. B. durch ihre charakteristische Absorption bei 360 nm bzw. 420 nm mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie nachweisen. Die besonders kurzlebigen transienten Acridiniumverbindungen **2 a** und **2 e**, die durch die Photoheterolyse der Fünfringheterospirane **1 a** und **1 e** entstanden sind, lassen sich ausschließlich mit Hilfe der Flashphotolyse (Kurzzeitspektroskopie) erfassen. Dabei wurde auch erkannt, dass die Absorptionsspektren der zwitterionischen Produkte denen der entsprechenden protonierten Acridiniumsalze sehr ähnlich, jedoch nicht identisch sind und haben gegenüber den Acridiniumsalzen um einige nm hypsochrom verschobene Absorptionsmaxima<sup>[69]</sup>. Die Lebensdauern der Acridinium-Intermediate liegen den Kinetik-Messungen zufolge im Millisekunden- und Sekundenbereich, je nach der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Kettenlänge des Seitenarms<sup>[69]</sup>. Während die Lebensdauern der zwitterionischen Produkte der Sechsringheterospirane mit denen der Acridiniumsalze der nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-aryl-10-methylacridane vergleichbar sind und Sekunden ergeben, betragen die Lebensdauern der Zwitterionen der Fünfringheterospirane Millisekunden.

Der Photoheterolyse folgt eine spontane thermische Rekombination zum ursprünglichen Spiroacridan. Sie schließt den photochemischen Schaltvorgang der Spiroacridane ab (Abb. 95 und 96). Zahlreiche Bestrahlungen im präparativen Maßstab, die anhand der NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnten, haben bestätigt, dass die thermische Rückreaktion nur intramolekular mit der eingebauten Seitenkette verläuft. Es finden kein Austausch der Abgangsgruppe und kein Einbau des Lösungsmittels, wie im Fall der nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-phenylacridane<sup>[22, 24, 25, 26]</sup>, statt. Die NMR-Signale für eine eingebaute Methoxy- oder Ethoxygruppe fehlen. Offensichtlich ist der intramolekulare Ringschluss effektiver als die intermolekulare Reaktion zwischen Methanol oder



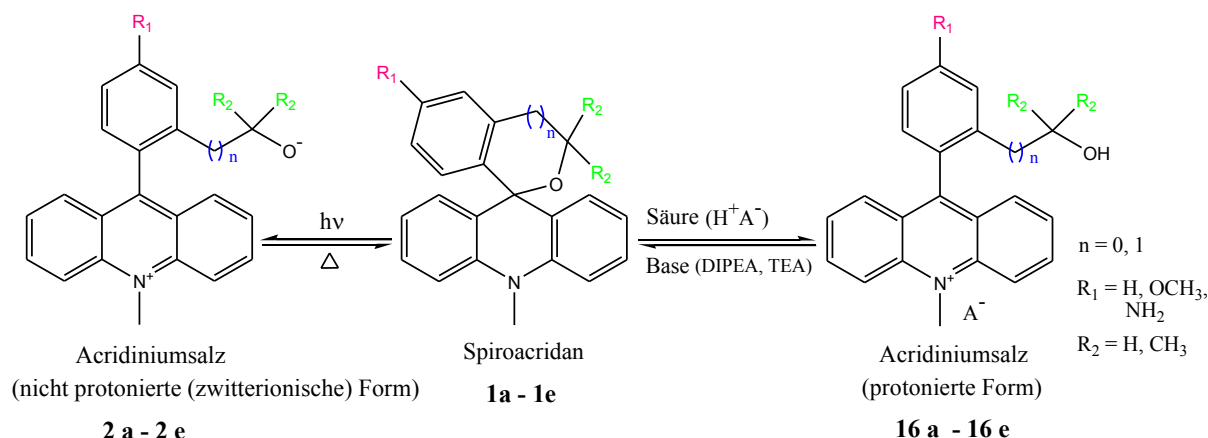
**Abb. 95:** Photochemische Ringöffnung eines Spiroacridanes und die thermische Rückreaktion

Ethanol und der transienten Acridiniumverbindung (Abb. 95).

Die kinetischen Untersuchungen der thermischen Rückreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Acetonitril sowie deren Gemische ergaben eine ähnliche Abhängigkeit der Lebensdauern der Acridinium-Intermediate von der Zusammensetzung des Lösungsmittels wie bei den nicht cyclischen Acridanen<sup>[24, 26]</sup>. Sie vergrößern sich in der folgenden Reihe: Methanol → Ethanol → Isopropanol → Acetonitril. Somit besteht auch für die Spiroacridane die Möglichkeit, die thermische Rückreaktion durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels zu steuern und die Lebensdauern der transienten Acridiniumverbindungen zu kontrollieren und nach Bedarf zu verändern.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die effizienten Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktionen, anders als ursprünglich erwartet wurde, nicht ohne Anwesenheit der Alkohole (5 % sind ausreichend) verlaufen. Daher muss bei der Zusammensetzung des Lösungsmittels auf die Gegenwart der Alkohole (z. B. MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH) geachtet werden, da sie für die Stabilisierung der transienten Acridiniumverbindung durch Solvatationseffekte (darunter vor allem Wasserstoffbrückenbindungen) unentbehrlich sind. Außerdem spielen sie offensichtlich eine aktive Rolle in der früheren Phase der Ringöffnungsreaktion<sup>[69]</sup> und verhelfen zu einer schnellen effektiven heterolytischen Bindungsspaltung<sup>[62, 95]</sup>, wie es in der Literatur am Beispiel der nicht cyclischen 9-Hydroxy- und 9-Methoxy-10-methyl-9-phenylacridane<sup>[62]</sup> gezeigt wurde. Der Alkohol selbst ist frei wählbar.

Der Schaltvorgang kann auch chemisch durch die abwechselnde Zugabe einer Säure (z. B. HPF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>COOH) und einer Base (DIPEA, TEA) realisiert werden (Abb. 96):



**Abb. 96:** Photochemisch und chemisch induzierte Schaltvorgänge der hergestellten Spiroacridane

Bei den Ermittlungen der Reproduzierbarkeit des Schaltvorgangs der an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridane wurde eine Abnahme der Absorption der Spiroacridane nach einer Reihe konsequenter Bestrahlungen in verschiedenen Lösungsmitteln registriert. Die Kinetik-Messungen belegten auch einen zunehmenden Abfall der Extinktion (und somit auch der Konzentration) der zwitterionischen Acridiniumverbindungen in einer Reihe aufeinander folgender Belichtungen. Mit Hilfe präparativer Betrachtungen in alkoholischen Lösungen konnte festgestellt werden, dass die Reversibilität der Schaltung durch eine unerwünschte Nebenreaktion zum Aldehyd (H-Acridan) beeinträchtigt wird, die irreversibel ist und sich nicht durch Sauerstoffausschluss ausschalten lässt (Abb. 57 im Kapitel 4.3.2). Das Produkt der Nebenreaktion wurde isoliert und erwies sich als stabile und photoinaktive Verbindung. Seine Struktur konnte sowohl direkt mit



konventionellen spektroskopischen Methoden wie UV/Vis-, Massen- und Kernresonanzspektroskopie als auch indirekt durch Oxidation mit p-Chloranil oder Perchlorsäure identifiziert werden. Es wurde angenommen, dass die Bildung des H-Acridans mit der Anwesenheit der Methylengruppe am Sauerstoff verbunden ist. Ein möglicher Reaktionsmechanismus besteht daraus, dass ein Teil des angeregten Spiroacridans unter Homolyse zum Biradikal reagiert, aus dem durch H-Abstraktion aus der Seitenkette ein H-Acridan mit einer Aldehydfunktion im Seitenarm entsteht (Abb. 58). Die Entstehung des Biradikals wurde mithilfe der ESR-Spektren in alkoholischen Lösungen bei 77 K nachgewiesen<sup>[69]</sup>.

Mit der Herstellung einer weiteren spirocyclischen Verbindung mit modifizierter Seitenkette, bei der die Protonen der Methylengruppe am Sauerstoff durch Methylgruppen substituiert sind, ist es gelungen, die unerwünschte Nebenreaktion zu unterbinden. Dies hatte eine drastische Verbesserung der Reversibilität der Photoheterolyse im Vergleich zu den an der Seitenkette unsubstituierten Spiroacridanen zur Folge. Die Anzahl der Schaltzyklen konnte erhöht und die Ermüdung des Photoschalters hinausgezögert werden.

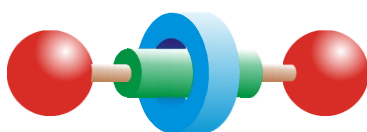
Die zur Verhinderung der Photohomolyse eingeführten Methylgruppen am Pyranring des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] **1d** wurden jedoch bei den ursprünglichen Modellphotoschaltern auf der Basis von Spiroacridanen nicht geplant und können eine mögliche sterische Belastung für eine Wechselwirkung mit dem Ring im zukünftigen Rotaxan darstellen.

Somit wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Klasse photochromer Moleküle entdeckt und ein neuartiger Photoschalter auf der Basis von Spiroacridanen hergestellt und optimiert. Dank seiner intramolekularen Abgangsgruppe ist jetzt einerseits eine gewisse Unabhängigkeit von den für den Schaltvorgang ausgewählten Lösungsmitteln geschaffen und andererseits nicht mehr mit einer Gefahr der Ionenverteilung in der Lösung wie bei den 9-Alkoxy-9-aryl-acridanphotoschaltern<sup>[16, 17, 22, 24, 25, 26, 27]</sup> gerechnet werden muss. Seine im Sekundenbereich liegende Lebensdauer soll auch die Translation des Ringes im potenziellen Rotaxan und damit eine photochemische Schaltung zwischen zwei Erkennungsstationen (photoaktiven und photoinaktiven) erlauben, da laut Stoddart et al.<sup>[96, 97]</sup> die Dauer der translatorischen Bewegung des Ringes Millisekunden beträgt. Demzufolge ist das photochrome 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1d** für den Einbau in ein zukünftiges Rotaxan als photoschaltbare Einheit geeignet.

## 5 Entwicklung und photochemische Untersuchungen der Rotaxane mit eingebauten Spiroacridan- und Acridiniumeinheiten

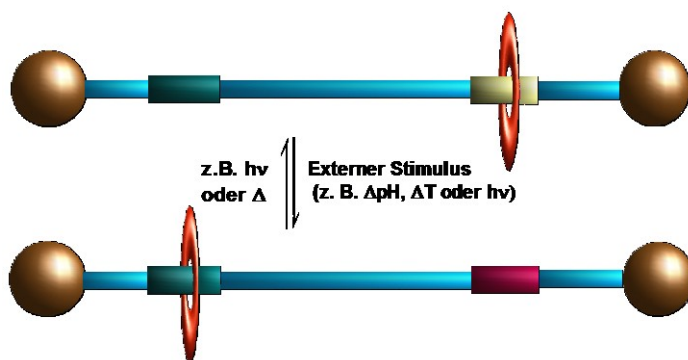
Die Entwicklung molekularer Maschinen stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar. Solche einfache supramolekulare Systeme wie schaltbare bistabile Rotaxane werden neben Catenanen und Rotoren als Archetypen molekularer Maschinen angesehen<sup>[2, 96, 98]</sup>.

Rotaxane (Abb. 97) sind chemische Verbindungen, bei denen mindestens ein Rad (ringförmiges Molekül oder ein Makrocyclus) und eine Achse (ein lang gestrecktes Molekül oder Molekularer Faden) mechanisch miteinander verbunden vorliegen (von lat. *rota* = das Rad und *axis* = die Achse: „wie ein Rad auf eine Achse“)<sup>[99]</sup>. An der Achse befinden sich Sperrgruppen (Stopper), die so gewählt sind, dass sie die Achse daran hindern, aus dem Rad herauszugleiten (Abb. 97). Der Ring rotiert einerseits um die Achse und kann sich andererseits entlang der Achse bewegen.



**Abb. 97:** Schematische Darstellung eines [2]Rotaxans<sup>[24]</sup>

Die Bewegung mit großer Amplitude besteht in einem Rotaxan aus einem Shuttle-Prozess, in dem sich der Ring von einer sogenannten Station zur anderen innerhalb eines molekularen Fadens bewegt. Wenn eine stärkere Wechselwirkung zwischen Station **A** und dem Ring als zwischen **B** und dem Ring besteht, wird sich der Ring vorwiegend auf **A** aufhalten. Werden nun die Eigenschaften von **A** durch einen äußeren Stimulus so geändert, dass die Wechselwirkung schwächer als mit **B** ist, wird sich der Ring, angetrieben durch die Brown'sche Molekularbewegung, zur Station **B** bewegen. Wird die Änderung rückgängig gemacht, erfolgt ein Zurücksetzen des Systems, und der Zyklus ist geschlossen (Abb. 98).

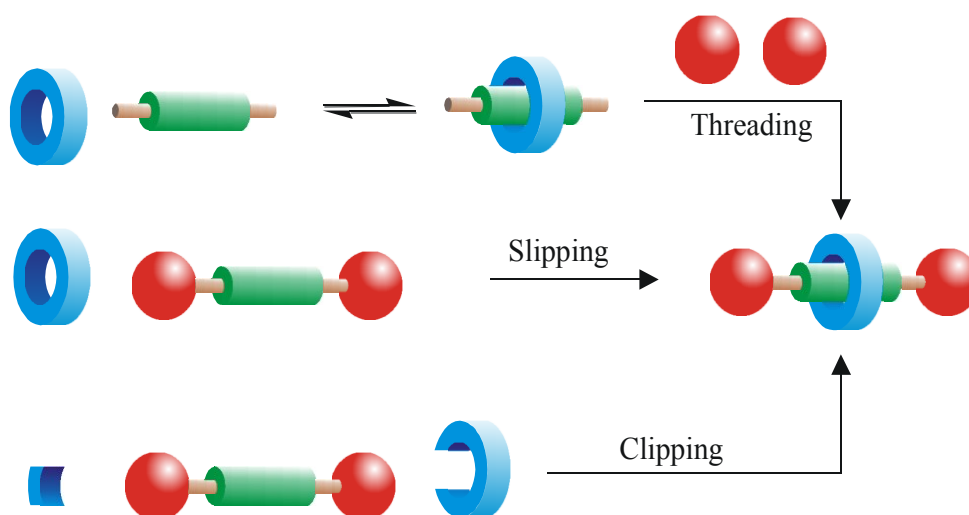


**Abb. 98:** Schematische Darstellung eines Schaltzyklus eines Zweistationenrotaxans<sup>[6]</sup>

Lösungsmittel<sup>[100]</sup>, Chemikalien<sup>[2, 96, 98, 101, 102]</sup>, Elektronen<sup>[103, 104, 105, 106]</sup> oder Photonen<sup>[10, 107, 108, 109]</sup> können als Stimuli für den Schaltprozess dienen. Der Vorteil der lichtbetriebenen Systeme liegt darin, dass kein chemischer Treibstoff benötigt und keine Abfallprodukte gebildet werden<sup>[17, 28]</sup>, und außerdem keine Anbindung an die Makrowelt in Form einer Elektrode notwendig ist. Die Rücksetzung des Systems wird entweder photochemisch oder thermisch erreicht<sup>[10, 108, 109]</sup>.

Ein photoschaltbares Rotaxan muss wenigstens zwei Erkennungsstationen aufweisen. Die photoinaktive Station bleibt unter der Einwirkung von Licht unverändert. Die nichtkovalente Wechselwirkung dieser Station mit dem Ring sollte beträchtlich schwächer sein als die mit der photoaktiven Station. Durch die Photoreaktion muss die Wechselwirkungsenergie der photoschaltbaren Einheit dermaßen geschwächt werden, dass der Ring sich zur photoinaktiven Station bewegt. Die Art der Photoreaktion hängt mit dem Typ der nichtkovalenten Wechselwirkung zusammen<sup>[17]</sup>. Für die Rotaxane, die auf einer Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen dem tetrakationischen Akzeptorring und photoaktiver Elektronendonator-Station basieren, wird im AK Abraham beispielsweise die Photoheterolysereaktion verwendet, die zur Bildung eines Kations führt und somit die Elektronendonator-Station in eine Elektronenakzeptor-Station umwandelt<sup>[16, 17, 18, 19]</sup>.

Aus der Literatur sind drei prinzipiell unterschiedliche Methoden der Rotaxansynthese bekannt, die alle zur Voraussetzung haben, dass die beiden Hauptkomponenten (ein Ring und ein lang gestrecktes Molekül bzw. ein Makrocyclus und ein molekularer Faden) einander „erkennen“ (Abb. 99).



**Abb. 99:** Strategien der Rotaxansynthese<sup>[24]</sup>

Beim „Threading“-Prozess erfolgt zunächst ein Einfädeln des Achsenmoleküls in den Ring, angetrieben durch nichtkovalente Wechselwirkung zwischen Ring und Erkennungsstation, unter intermediärer Bildung eines Pseudorotaxans, welches anschließend mit den beiden Stoppern zum Rotaxan reagiert<sup>[110, 111]</sup>. Schon ein schwacher Templateffekt ist für diese Methode hinreichend<sup>[6]</sup>. Beim „Slipping“-Prozess (Aufgleiten) nach Harrison<sup>[112]</sup> werden Makrocyclus und der bereits mit Stopper versehene molekulare Faden durch die Zufuhr thermischer Energie zum Rotaxan umgesetzt (später untersuchten Stoddart et al.<sup>[96, 97]</sup> die Auswirkung der Größen der Stopper auf den „Slipping“-Prozess anhand der Ausbeuten). Beim „Clipping“-Prozess<sup>[113, 114, 115]</sup> wird der Ring um das gestoppte Achsenmolekül geschlossen. Diese Methode erfordert einen stark ausgeprägten Templateffekt und die Abwesenheit der Nebenreaktionen bei dem Ringschluss<sup>[6]</sup>.

Nachdem die photoschaltbaren Spiroacridane hergestellt und untersucht werden konnten<sup>[69]</sup>, wurde geplant, sie in Ein- und Zweistationenrotaxane als photoschaltbare Einheiten einzubauen. Dabei können sie wegen ihrer räumlichen Größe, ähnlich wie die nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-arylacridane<sup>[16]</sup>, auch als Stopper auf einer Seite der molekularen Fäden fungieren. Die Rolle des zweiten Stoppers auf der anderen Seite der Fäden soll entweder Adamantyl- oder Tritylgruppe

übernehmen, je nachdem, welcher rotaxanbildende Reaktionsschritt verwendet werden soll – Acylierung mit Adamantoylchlorid oder Click-Reaktion. In beiden Fällen wird auf die „Threading“-Methode, wie es im AK Abraham üblich ist<sup>[6, 16, 17, 18, 19, 24, 26, 27, 28, 116, 117]</sup>, zurückgegriffen, wobei bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen gearbeitet wird. Als Ringkomponente sollten entweder das Cyclobis(paraquat-p-phenylen) (der sogenannte kleine Stoddart-Ring<sup>[115]</sup>) oder das Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) (der sogenannte große Stoddart-Ring<sup>[118, 119, 120]</sup>) eingesetzt werden. Als Spacer werden die Oligoethylenglykolketten, die sich bei der Rotaxansynthese bewährt haben<sup>[6, 16, 17, 18, 19, 26, 28, 116, 117]</sup>, eingebaut. Das Ziel ist, die gewonnenen Fadenmoleküle und Rotaxane hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen, photochemischen und spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen.

### 5.1 Rotaxansynthesen durch Acylierung mit Adamantoylchlorid

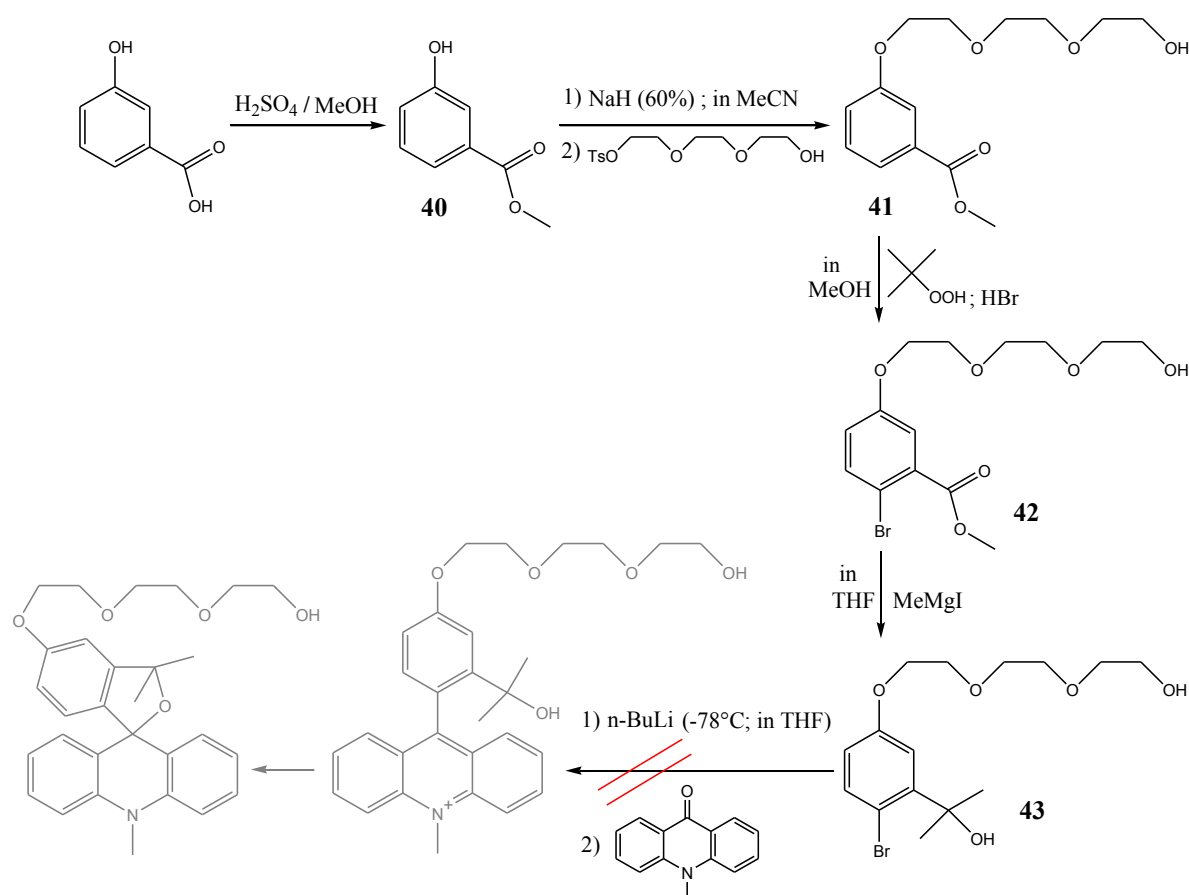
Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Forschung im AK Abraham<sup>[16, 17, 28, 116]</sup>, wurde entschieden, die Ein- und Zweistationenrotaxane mit dem tetrakationischen Ring Cyclobis(paraquat-p-phenylen) in erster Linie durch Acylierung mit Adamantoylchlorid herzustellen. Die Einstationenrotaxane sollen dabei nur die photoaktive Spiroacridan-Einheit als Erkennungsstation für den Ring enthalten, während die Zweistationenrotaxane noch zusätzlich über eine photoinaktive Erkennungsstation – Anisol-Einheit in Form des Hydroxyphenylpropanols – verfügen. Die Letztere stellt einen relativ schwachen Elektronendonator dar und war schon oft in früheren Arbeiten<sup>[16, 17, 19, 26, 28, 116, 117]</sup> als Ausweichstation eingesetzt.

Zunächst soll am Beispiel eines Einstationenrotaxans die Syntheseroute für den entsprechenden molekularen Faden entwickelt und optimiert sowie die eigentliche Rotaxansynthese erprobt werden. Außerdem, bietet ein Einstationenrotaxan die Möglichkeit, die maximale Besetzung der photoaktiven Spiroacridan-Station durch den Ring zu untersuchen, analog zu den Einstationenrotaxanen mit der eingebauten nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-arylacridan -Einheit<sup>[17, 116]</sup>. Anschließend soll ein schaltbares Zweistationenrotaxan dargestellt werden, dessen Struktur der Struktur früherer Rotaxane<sup>[16]</sup> des Arbeitskreises mit integrierten 9-Alkoxy-9-arylacridanen ähnelt. Hierbei sind die Co-Konformationen in dem Acridan- und Acridinium-Zustand zu klären und die Schaltbarkeit des bistabilen Rotaxans zu überprüfen.

#### 5.1.1 Herstellung der Spiroacridan- und Acridiniumfäden ohne Ausweichstation

Der Einbau der photoschaltbaren dimethylsubstituierten Spiroacridanen in die molekularen Achsen wurde mit dem kleinsten Vertreter dieser Reihe – dem Spirodihydrofuran – begonnen. Der vorgeschlagene Syntheseweg geht von den preiswertesten Edukten aus und erlaubt vornehmlich, bestimmte Syntheseschritte zu testen. An diesem Beispiel soll sichergestellt werden, dass die geplante Syntheseroute gut funktioniert.

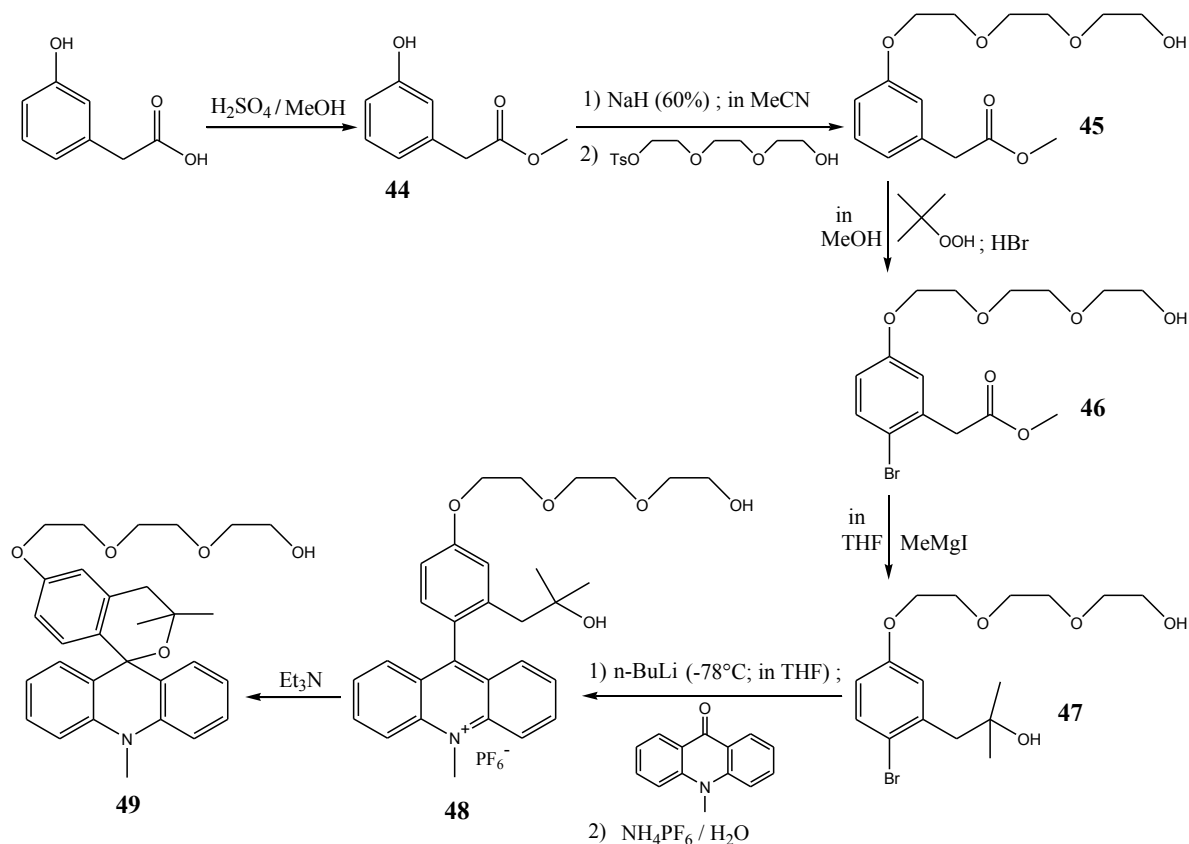
So wurde die 3-Hydroxybenzoesäure in der ersten Stufe zum 3-Hydroxybenzoesäuremethylester **40** in hoher Ausbeute von 97 % verestert (Abb. 100). Der Letztere wurde in der zweiten Stufe über die Hydroxygruppe mit Triethylenglykolmonotosylat in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base in einer



**Abb. 100:** Synthese der Vorstufe eines Einstation-Spirodihydrofuranfadens

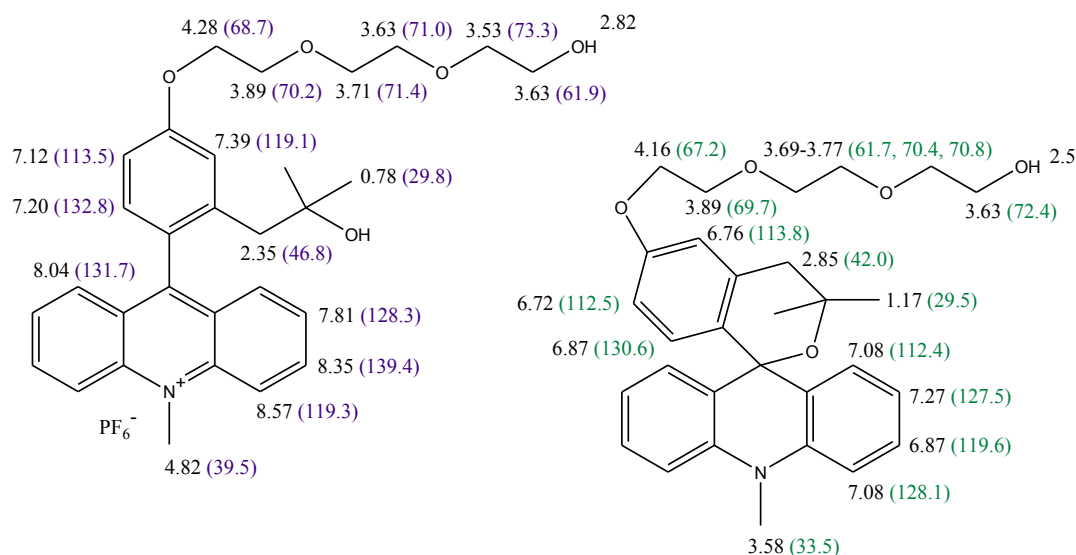
moderaten Ausbeute (45 %) alkyliert. (Das Triethylenglykolmonotosylat wurde vorher nach einer arbeitskreiseigenen Methode<sup>[24]</sup> synthetisiert.) Das daraus resultierende Produkt **41** konnte in der dritten Stufe in einer elektrophilen aromatischen Substitution nach einer Methode von N. B. Barhate et al.<sup>[121, 122]</sup> regioselektiv bromiert werden. Die Bromierung erfolgte dabei via *tert*-Butylhypobromit, das in situ durch die Oxidation der Bromwasserstoffsäure mit wässriger Lösung des *tert*-Butylhydroperoxids hergestellt wurde<sup>[121, 122]</sup>, und verlief mit einer Ausbeute von 44 %. Das erhaltene Produkt **42** wurde weiter in der vierten Stufe einer Grignard-Reaktion unterzogen, um einen tertiären Alkohol **43** zu gewinnen, der das Vorläufer-Molekül eines Einstation-Spirodihydrofuranfadens darstellt (Abb. 100). Diese Reaktion lieferte eine gute Ausbeute von 62 %. Die anschließende Umsetzung des tertiären Alkohols **43** mit *n*-Butyllithium und *N*-Methylacridon in der metallorganischen Eintopfsynthese in der fünften Stufe erbrachte jedoch weder das gewünschte Spiroacridan noch das entsprechende Acridiniumsalz (Abb. 100). Das Resultat dieser Umsetzung, die mehrmals wiederholt wurde, ist vergleichbar mit dem des Versuches, das 1',1'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,3'-phthalan] herzustellen (s. a. Kapitel 4, Unterkapitel 4.5.1, Abb. 72). Dabei wurde vermutet, dass die nach der Reaktion mit *n*-Butyllithium entstandene lithiierte Verbindung das *N*-Methylacridon wegen der sterischen Hinderung nicht nucleophil angreifen kann. Die Vermutung konnte nun anhand dieses Beispiels bestätigt werden. Somit ist offensichtlich, dass obwohl die Herstellung des Einstation-Spirodihydrofuranfadens sich als nicht möglich erwiesen hat, die gezeigte Syntheseroute für die anderen Vertreter der Reihe der dimethylsubstituierten Spiroacridanen

übernommen werden kann. Daher wurde als Nächstes die Synthese eines Einstation-Spirodihydropyranfadens nach dem gleichen Schema durchgeführt (Abb. 101).



**Abb. 101:** Synthese eines Einstation-Spirodihydropyranfadens

Die Veresterung der 2-(3-Hydroxyphenyl)essigsäure und darauffolgende Alkylierung des gebildeten Produkts **44** konnten beide in guten Ausbeuten realisiert werden (88 % und 44 %). Die anschließende Bromierung verlief sogar quantitativ. Die nachfolgende Grignard-Reaktion ergab den tertiären Alkohol **47** in 53 % Ausbeute. Der Letztere wurde daraufhin mit n-Butyllithium und N-Methylacridon in der metallorganischen Eintopfsynthese umgesetzt (Abb. 101). Das resultierende Rohprodukt wurde zuerst zu Reinigungszwecken angesäuert, zweimal nacheinander säulenchromatographisch gereinigt (s. a. Kapitel 7.4 des Exp. Teils) und in Form des entsprechenden Acridiniumhexafluorophosphates **48** isoliert (Abb. 101). Die Ausbeute betrug dabei ca. 32 %. Das reine, stabile Acridiniumsalz **48** wurde mit konventionellen spektroskopischen Methoden sowie mittels Elementaranalyse identifiziert und später durch die Zugabe von Triethylamin in das korrespondierende Spiroacridan **49** überführt (Abb. 101). Die Struktur der spirocyclischen Verbindung wurde ebenso mit den herkömmlichen spektroskopischen Methoden wie UV/Vis-, Massen- und Kernresonanzspektroskopie nachgewiesen. Die erhaltenen Signale der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Acridiniumhexafluorophosphates **48** und des Spirodihydropyranfadens **49** sind übersichtlichshalber in der Abbildung 102 dargestellt. Bei der Zuordnung der NMR-Signale wurde unter anderem auf die 2D-Experimenten wie HH-COSY und CH-COSY zurückgegriffen.



**Abb. 102:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - (400 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) des Einstation-Spirodihydrofuranfadens **49** (in  $\text{CDCl}_3$ ; rechts) und des entsprechenden Acridiniumhexafluorophosphates **48** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; links)

Das für den Einstation-Spirodihydrofuranfaden **49** bewährte Syntheschema wurde auch zur Herstellung eines Einstation-Siebenringheterospiranfadens verwendet (Abb. 103). Als Erstes wurde die Veresterung der 3-Hydroxyzimtsäure durchgeführt, die mit einer fast quantitativen Ausbeute verlief. Danach erfolgte die heterogene katalytische Hydrierung des gewonnenen Esters **50** mit Hydrazinhydrat als Wasserstoffquelle und Palladiumkohle als Katalysator. Bei dieser Reaktion betrug die Ausbeute 67 %. Die Alkylierung des 3-(3-Hydroxyphenyl)propansäuremethylesters **51** mit Triethylglykolmonotosylat in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base in der nächsten Stufe erbrachte 22 % Ausbeute an **52**. Die nachfolgende regioselektive Bromierung gelang mit einer Ausbeute von 70 %. Das Produkt **53** wurde anschließend einer Grignard-Reaktion unterzogen, deren Ausbeute sehr hoch ausfiel und 81 % betrug. Der synthetisierte tertiäre Alkohol **54** wurde weiter in der metallorganischen Eintopfsynthese mit *n*-Butyllithium und *N*-Methylacridon umgesetzt. Die einmalige säulenchromatographische Reinigung des daraus resultierenden Rohprodukts mit einem salzhaltigen schwach sauren Eluentengemisch (s. a. Kapitel 7.4 des Exp. Teils) lieferte das gewünschte Acridiniumhexafluorophosphat **55** in 33 % Ausbeute (Abb. 103). Die Struktur des reinen, stabilen Reaktionsproduktes wurde anhand hochauflösender Massenspektroskopie sowie ein- und zweidimensionaler Kernresonanzspektroskopie bewiesen (Abb. 104). Die Überführung des Acridiniumsalzes **55** ins korrespondierende Spiroacridan gelang trotz des Einsatzes von verschiedenen Basen wie Triethylamin, DIPEA oder Natriumhydrogencarbonat in diversen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Acetonitril jedoch nicht. Sogar in einer Chloroform-Lösung mit einem großen Überschuss von Triethylamin wurde kein intramolekularer Ringschluss zum Spiroacridan erzielt (Abb. 103). Ähnliche Ergebnisse wurden schon vorher bei den Versuchen, unsubstituierte und dimethylsubstituierte Siebenringheterospirane herzustellen (s. a. Kapitel 4.2.2 und Kapitel 4.7.3) beobachtet. Dies bestätigt erneut, dass der Ringschluss zum Siebenringheterospiran nicht funktioniert.

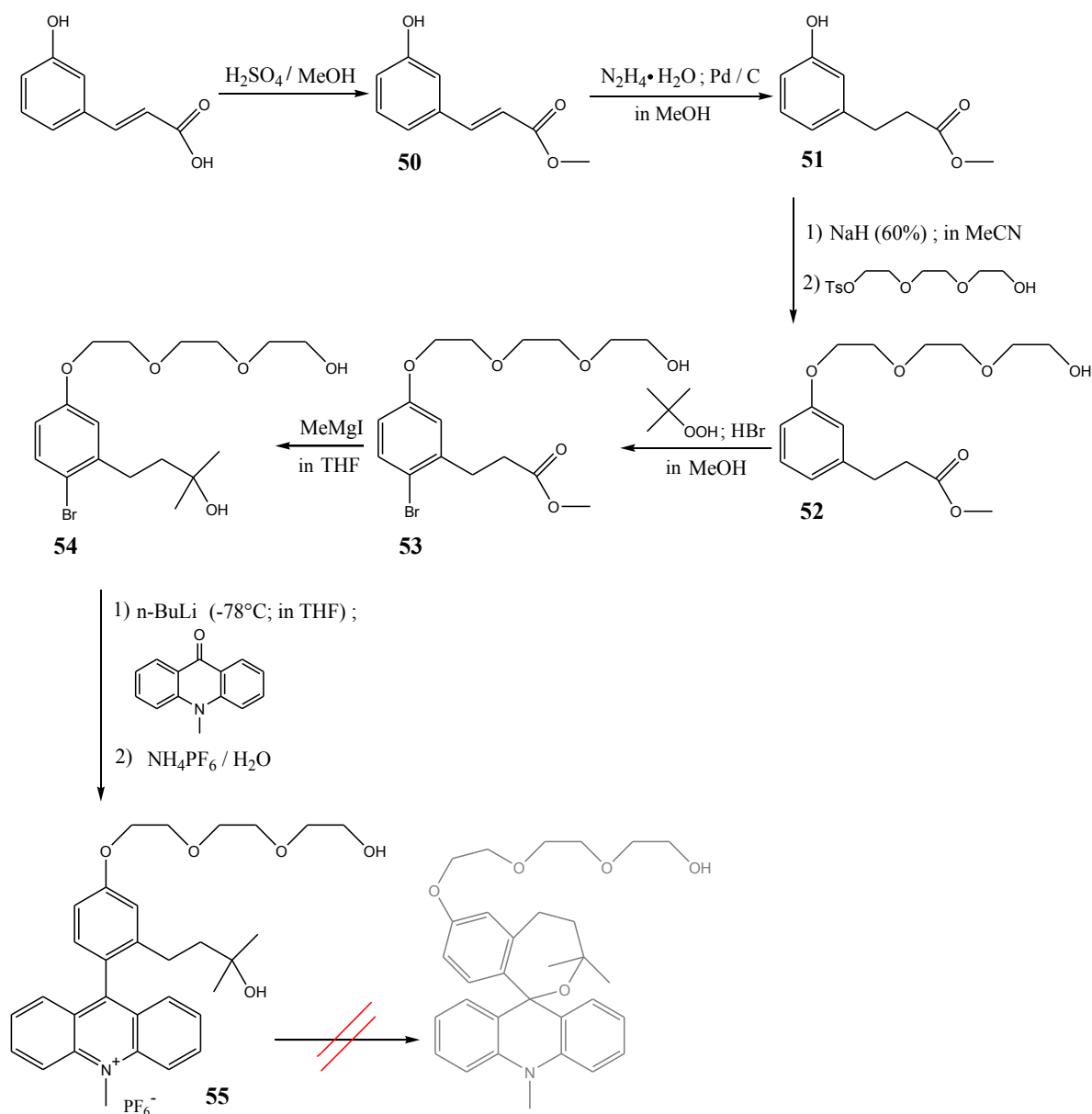
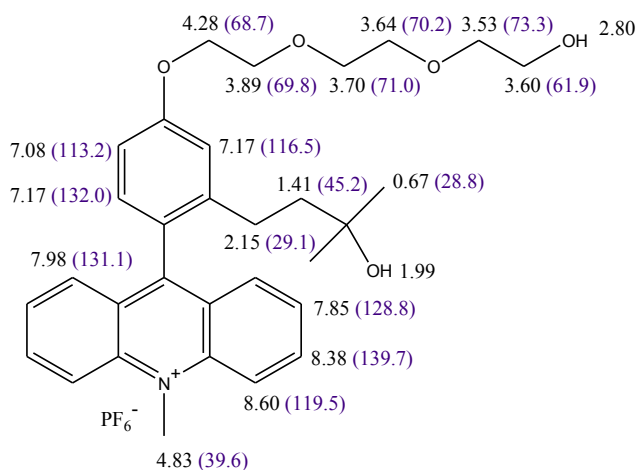


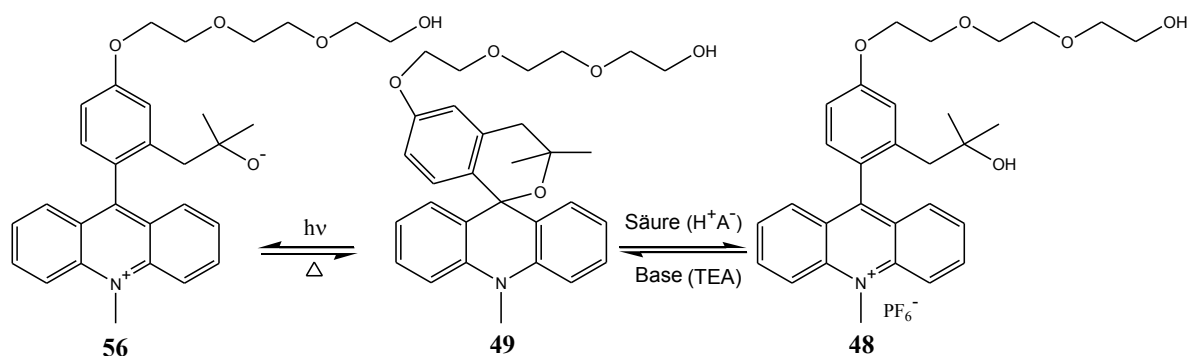
Abb. 103: Synthese der unmittelbaren Vorstufe eines Einstation-Siebenringheterospiralfadens

Abb. 104: Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - (400 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) des Acridiniumhexafluorosphates **55** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ )



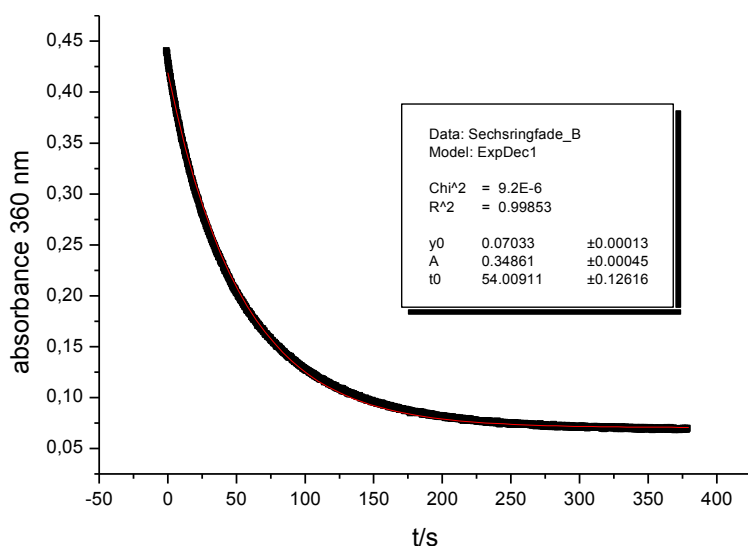
### 5.1.2 Photochemie des Einstation-Spirodihydropyranfadens

Ähnlich wie die meisten in dieser Arbeit hergestellten Spiroacridane und im Gegensatz zu den nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-aryl-acridanen<sup>[16, 17, 24, 27]</sup> ist auch der Einstation-Spirodihydropyranfaden **49** in Methanol nicht ionogen, was nochmals auf seine erhöhte thermodynamische Stabilität hindeutet. Durch die abwechselnde Zugabe einer Säure (z. B. HPF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>COOH) und einer Base (DIPEA, TEA) zu seinen Lösungen kann der chemische Schaltvorgang durchgeführt werden (Abb. 105). Da dieser Spiroacridanfaden sich von dem photochromen 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1d** lediglich durch die Anwesenheit eines Triethylenglykolsacers unterscheidet, sind seine photochemischen Eigenschaften denen des bereits beschriebenen Photoschalters (s. a. Kapitel 4.5.2 und 4.5.3) analog. Wie es in Kapiteln 4.4.2 und 4.6.2 schon gezeigt wurde, haben die Substitutionen im Phenylring der Spiroacridane keinen Einfluss auf die Photochemie der spirocyclischen Verbindungen.



**Abb. 105:** Photochemisch und chemisch induzierter Schaltvorgang des Einstation-Spiroacridanfadens

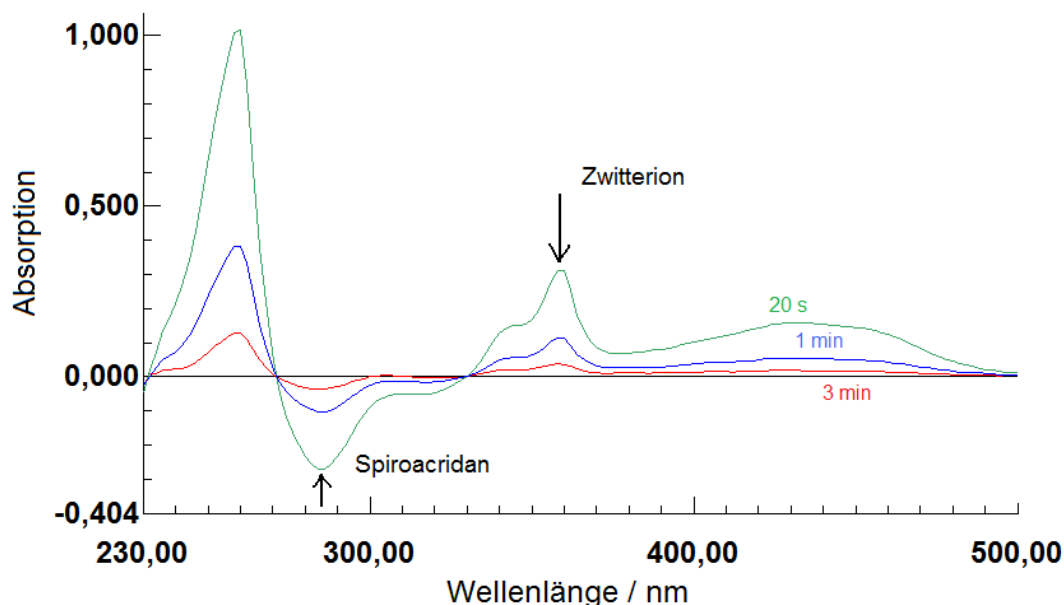
So öffnet sich der Pyranring mit einer hohen Quantenausbeute von ungefähr 0,5<sup>[69]</sup> bei einer Bestrahlung des Spiroacridanfadens mit Licht  $\lambda > 300$  nm. Die intermediäre Bildung der zwitterionischen Acridiniumverbindung **56** wurde mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie (Abb. 106 und 108) nachgewiesen. Die Lebensdauer des Acridinium-Intermediats in einem Lösungsmittelgemisch MeCN/MeOH 4:1 beträgt laut Kinetik-Messungen 54 s (Abb. 106).



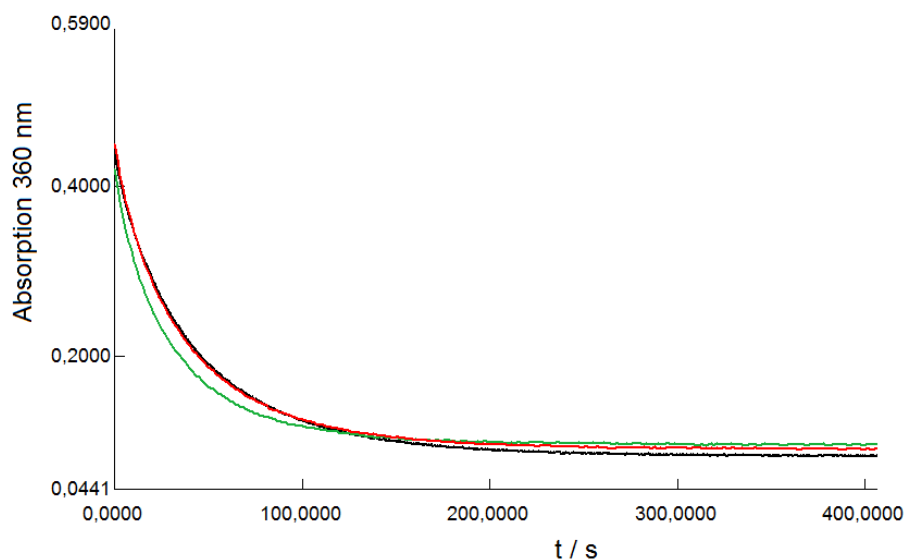
**Abb. 106:** Abklingkurve der Transientenabsorption bei 360 nm nach einer Bestrahlung des Einstation-Spirodihydropyranfadens **49** in dem Lösungsmittelgemisch MeCN/MeOH 4:1 (5 s, HBO 500 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)<sup>[69]</sup>

Anschließend erfolgt die thermische Rekombination zum ursprünglichen Spiroacridan durch den nucleophilen Angriff des negativ geladenen Seitenarmes auf das positiv geladene Acridiniumion (Abb. 105).

Die nach unterschiedlichen Zeiten (20 s, 1 min, 3 min) nach der Bestrahlung des Einstation-Spirodihidropyranfadens **49** aufgenommenen Transientenspektren zeigen die typischen charakteristischen Absorptionsbanden der zwitterionischen Acridiniumverbindung **56** im positiven Bereich und weisen mit ihren zwei isosbestischen Punkten auf eine einheitliche thermische Rückreaktion hin, an der nur zwei Komponenten beteiligt sind (Abb. 107).



**Abb. 107:** Zeitentwicklung (20 s, 1 min, 3 min) der Transientenabsorptionsspektren nach der einmaligen Bestrahlung des Einstation-Spirodihidropyranfadens **49** in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/MeOH 4:1** (5 s, HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)<sup>[69]</sup>

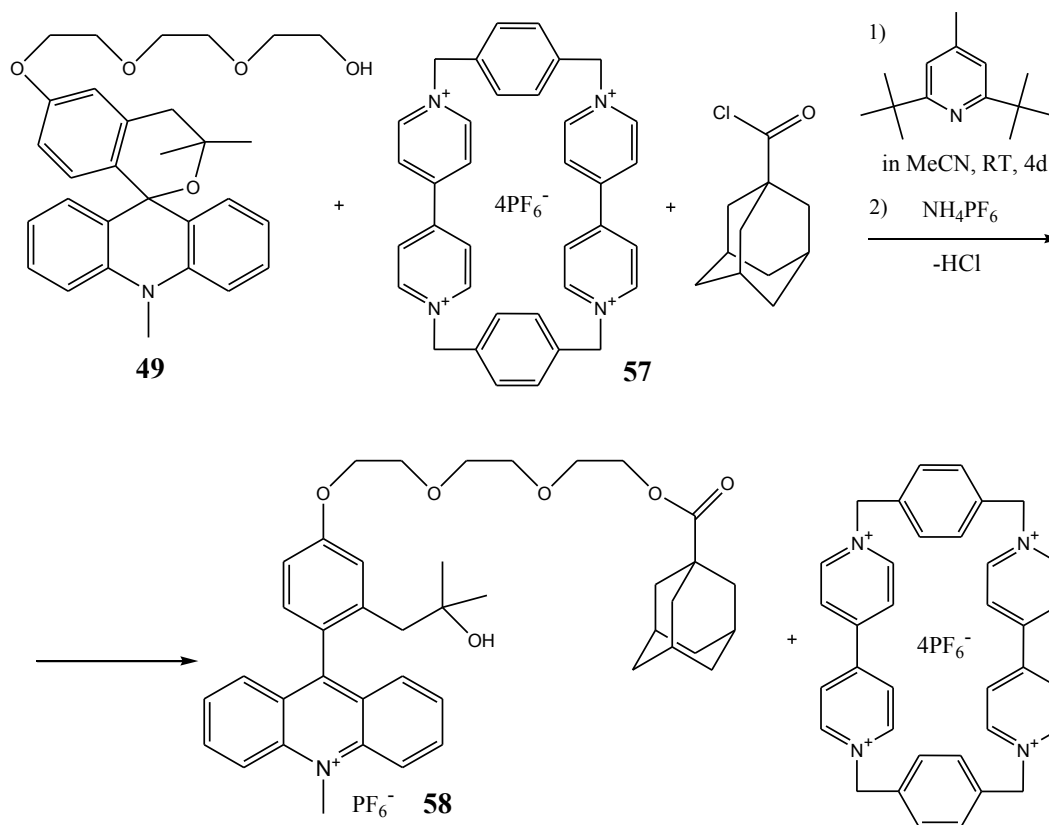


**Abb. 108:** Abklingkurven der Absorptionen bei 360 nm nach den konsekutiven Bestrahlungen des Einstation-Spirodihidropyranfadens **49** je 5 s in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/MeOH 4:1** (HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm) (schwarz – erste Bestrahlung; rot – zehnte Bestrahlung; grün – fünfzehnte Bestrahlung)<sup>[69]</sup>

Dank den zwei im Pyranring des Spiroacridans eingebauten Methylgruppen kann der photochemische Schaltvorgang mehrmals ohne einen sichtbaren Abfall der Extinktion des zwitterionischen Produktes (Abb. 108) wiederholt werden.

### 5.1.3 Versuche zur Synthese eines Einstationrotaxans

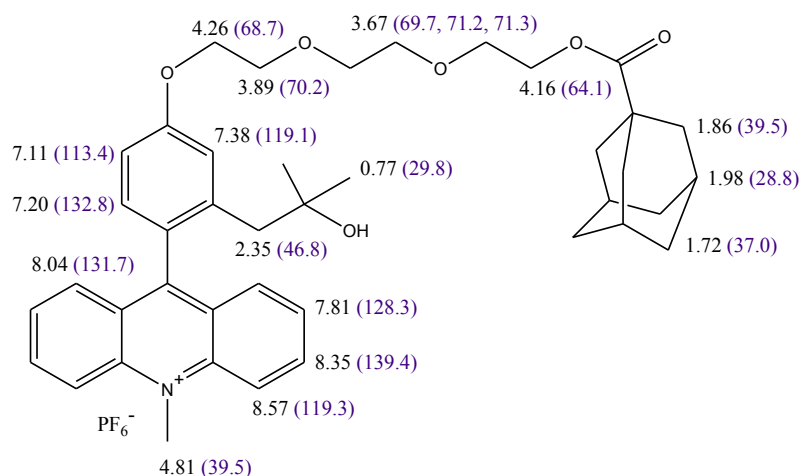
Nach der erfolgreichen Synthese eines Einstation-Spiroacridanfadens **49**, der aus einer photoaktiven Spirodihydropyran-Einheit und einer Triethylenglykolkette besteht, wurde beschlossen, daraus ein Einstationrotaxan mit dem kleinen tetrakationischen Stoddart-Ring **57** durch Acylierung mit Adamantoylchlorid unter Anwendung der sich im AK Abraham bewährten<sup>[6, 16, 17, 18, 19, 24, 26, 27, 28, 116, 117]</sup> Threading-Methode herzustellen (Abb. 109). Das als Ringkomponente vorgesehene Cyclobis(paraquat-p-phenylen) **57** wurde vorher innerhalb des AK Abraham nach einer Methode von Anelli et al.<sup>[115]</sup> synthetisiert. Angesichts seiner Hohlraumgröße, die laut Literatur<sup>[119, 120]</sup> 6.82 Å x 10.31 Å beträgt, und aufgrund der im Arbeitskreis vorhandenen Erfahrungen<sup>[16, 17, 116]</sup> sind beide Stopper im geplanten Rotaxan – das Acridan- bzw. Acridinium-Fragment am einen Ende des molekularen Fadens und die Adamantylgruppe am anderen Ende des Fadens – voluminös genug, um ein Abfädeln des gewählten tetrakationischen Cyclophans zu verhindern. Gelingt die Synthese, so entsteht dann ein [2]Rotaxan, das über nur eine Erkennungsstation für den Akzeptorring – die Spirodihydropyran-Einheit – verfügt und somit die Möglichkeit bietet, eine maximale Besetzung der photoaktiven Station durch den Ring genau zu untersuchen, analog zu den Einstationrotaxanen mit den eingebauten nicht cyclischen 9-Alkoxy-10-methyl-9-arylacridan-Einheiten<sup>[17, 116]</sup>.



**Abb. 109:** Versuch der Synthese eines Einstationrotaxans unter Verwendung des kleinen tetrakationischen Stoddart-Ringes und Einstation-Spirodihydropyranfadens

Die Rotaxansynthese selbst und darauffolgende Aufarbeitung wurden nach einer erprobten arbeitskreiseigenen Methode durchgeführt<sup>[16]</sup>. Der in wenigen Milliliter Acetonitril gelöste Einstation-Spirodihydropyranfaden **49** wurde mitsamt der Base 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin und dem kleinen tetrakationischen Stoddart-Ring **57** eine Stunde bei Raumtemperatur zur intermediären Bildung eines Pseudorotaxans gerührt. Anschließend erfolgte eine Zugabe des Adamantoylchlorids, um durch die Acylierung der Hydroxygruppe den fehlenden zweiten Stopper an das Pseudorotaxan anzubringen und die Rotaxansynthese zu vollenden. Daraufhin wurde die Reaktionslösung vier Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und dann aufgearbeitet (Abb. 109). Die Aufarbeitung basierte vor allem auf dem unterschiedlichen Löseverhalten der Syntheseprodukte. Zuerst wurde der weiße Niederschlag – der unkomplexierte Stoddart-Ring mit den teilweise oder komplett ausgetauschten Gegenionen – abgesaugt und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen, um die darin gut löslichen nicht umgesetzten Spiroacridanfaden und den gestoppten freien Faden vom erneut gebildeten Niederschlag, der nun den unkomplexierten Ring mit  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen und Rotaxan enthalten soll, zu trennen. Der Niederschlag wurde dann in einer kleinen Menge des sogenannten Rotaxanlaufmittels – eines sehr polaren Eluentengemisches mit hohem Salzgehalt (s. a. Kapitel 7.5 des Exp. Teils) – aufgenommen, um durch die Ausfällung des Makrocyclus die bevorstehende säulenchromatographische Reinigung des Rotaxans mit Rotaxanlaufmittel zu erleichtern. Der Dichlormethan-Extrakt wurde später eingeeengt und gesondert mit einem etwas minder polaren Eluentengemisch, da die freie unkomplexierte Acridiniumfäden im Gegensatz zum Rotaxan oder tetrakationischen Cyclophan nur einfach geladen sind, chromatographiert.

Trotz der sorgfältig durchgeführten Synthese und deren Aufarbeitung, konnte kein Rotaxan isoliert werden. Es wurden lediglich der gestoppte freie Faden **58** in Form des Acridiniumhexafluorophosphates in einer Ausbeute von 47 % erhalten sowie der unkomplexierte Stoddart-Ring **57** und ursprünglich eingesetzter Spiroacridanfaden **49** (52 %) zurückgewonnen (Abb. 109). Die Rotaxansynthese misslang womöglich wegen der sehr schwachen Komplexierung des kleinen tetrakationischen Cyclophans mit dem Spirodihydropyran-Fragment, das durch das Vorhandensein der zwei Methylgruppen im Pyranring eine zusätzliche sterische Hinderung verursacht und wesentlich voluminöser ausfällt als z. B. eine Naphthyl-Einheit, die der Ring in seinem Hohlraum leicht unterbringen kann<sup>[96, 99, 123]</sup>.

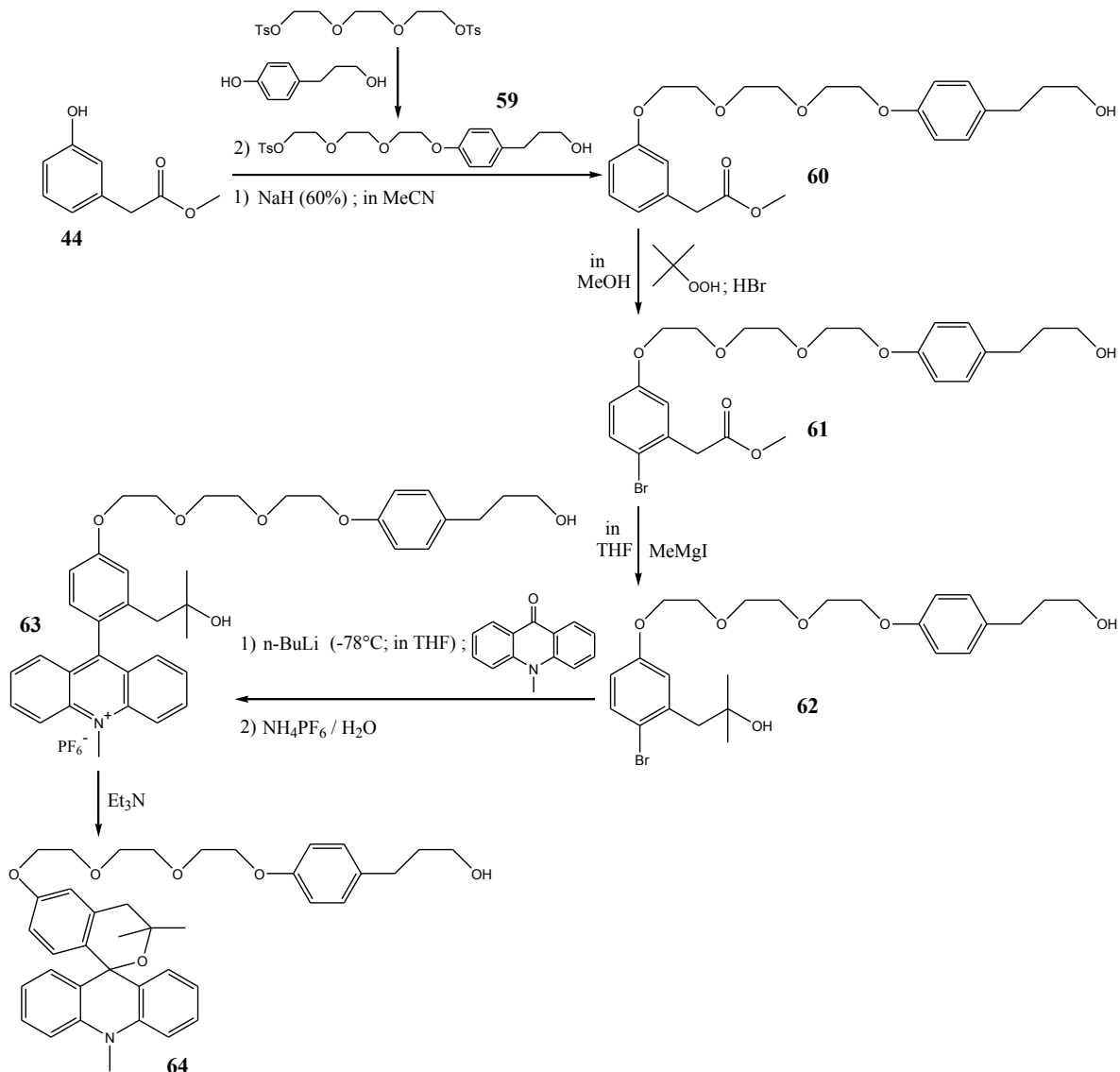


**Abb. 110:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - (400 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) des freien molekularen Fadens in Form des Acridiniumhexafluorophosphates (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

Die Struktur des freien acylierten Acridiniumfadens **58** wurde mittels hochauflösende Massenspektroskopie sowie UV/Vis- und Kernresonanzspektroskopie bestätigt. Die Zuordnung der NMR-Signale geschah unter anderem mithilfe der 2D-Experimenten wie HH- und CH-COSY (Abb. 110).

#### 5.1.4 Herstellung und Photochemie des Zweistationen-Spirodiacyranfadens

Um die Synthese eines schaltbaren Zweistationenrotaxans mit dem tetrakationischen Cyclophan durch Acylierung mit Adamantoylchlorid realisieren zu können, wurde ein entsprechender molekularer Faden benötigt, der außer einer photoaktiven Spiroacridan-Station noch eine weitere photoinaktive Elektronendonatorstation enthält. Als diese Ausweichstation für den Ring **57** wurde die Hydroxyphenylpropanol-Einheit gewählt, analog zu den in der Literatur bereits beschriebenen photoschaltbaren [2]Rotaxanen<sup>[16]</sup> mit eingebauten 9-Alkoxy-9-arylacridanen. Trotz der Ähnlichkeit

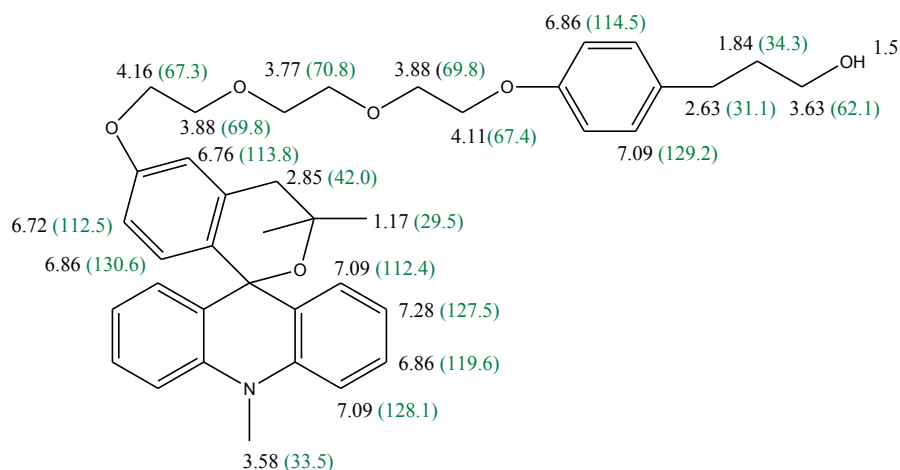


**Abb. 111:** Synthese eines Spirodiacyranfadens mit Hydroxyphenylpropanol ausweichstation

im Aufbau der entsprechenden molekularen Achsen, bedarf die Herstellung eines Zweistationen-Spirodihydropyranfadens **64** wegen seiner spirocyclischen Struktur wesentlich mehr Syntheseschritte und präparativen Aufwands (Abb. 111) als die Herstellung eines Zweistationen-9-Alkoxy-9-arylacridanfadens<sup>[16]</sup>. Dabei wurde für den längeren Zweistationen-Spirodihydropyranfaden **64** eine analoge Syntheseroute benutzt wie für den vorher im Kapitel 5.1.1 dargestellten kürzeren Einstationen-Spirodihydropyranfaden **49** (Abb. 101).

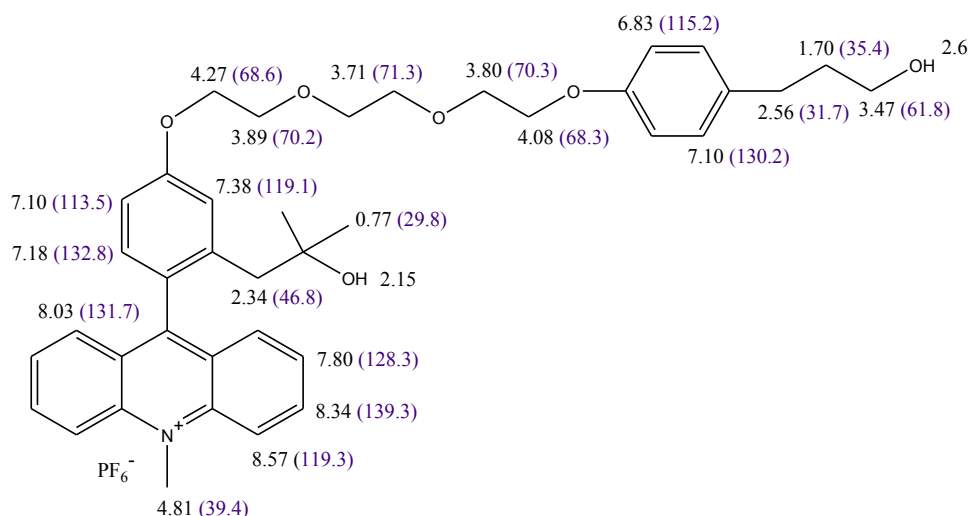
So verlief die Alkylierung des 2-(3-Hydroxyphenyl)essigsäuremethylesters **44** mit einem Triethylglykolderivat **59** in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base in der ersten Stufe mit einer hohen Ausbeute von 74 %. (Das erforderliche Triethylglykolderivat **59**, das auch als ein Achsenmittelstück mit der Ausweichstation betrachtet werden kann, wurde zuvor durch die Veretherung des Triethylglykolbistosylats durch das 4-(3-Hydroxypropyl)phenol in Gegenwart einer Base nach einer arbeitskreiseigenen Methode<sup>[24]</sup> synthetisiert. Zur Verdrängung der Disubstitution wurde ein zweifacher Überschuss des Bistosylats eingesetzt<sup>[24]</sup>. Zur Erhöhung der Ausbeute bis 49 % wurde anstatt des Natriummethanolats<sup>[24]</sup> das Natriumhydrid als Base genommen.) Die anschließende regioselektive Bromierung des erhaltenen Produkts **60** in der zweiten Stufe ergab eine ebenso gute Ausbeute von 75 %. Die darauffolgende Grignard-Reaktion ging in der dritten Stufe auch sehr gut vonstatten und lieferte den gewünschten tertiären Alkohol **62** in 61 % Ausbeute, der daraufhin mit n-Butyllithium und N-Methylacridon in der metallorganischen Eintopfsynthese in der vierten Stufe umgesetzt wurde (Abb. 111). Das gebildete Rohprodukt wurde nach den zwei aufeinander folgenden säulenchromatographischen Reinigungen mit salzhaltigen schwach sauren Eluentengemischen (s. a. Kapitel 7.4 des Exp. Teils) als stabiles, reines Acridiniumhexafluorophosphat **63** in 19 % Ausbeute isoliert und mit den herkömmlichen spektroskopischen Methoden wie UV/Vis-, Massen- und Kernresonanzspektroskopie sowie anhand Elementaranalyse identifiziert. Die Überführung des Acridiniumsalzes **63** in das korrespondierende Spiroacridan **64** erfolgte leicht durch die Behandlung mit Triethylamin in einer Chloroform-Lösung und anschließende säulenchromatographische Trennung des Spiroacridans vom protonierten Salz, dem Triethylammoniumhexafluorophosphat. Die Struktur der spirocyclischen Verbindung wurde dann mittels hochauflösender Massen- und NMR-Spektroskopie belegt.

Die erhaltenen Signale der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Acridiniumhexafluorophosphates **63** und des Zweistationen-Spirodihydropyranfadens **64** sind übersichtlichkeithalber in den Abbildungen 112



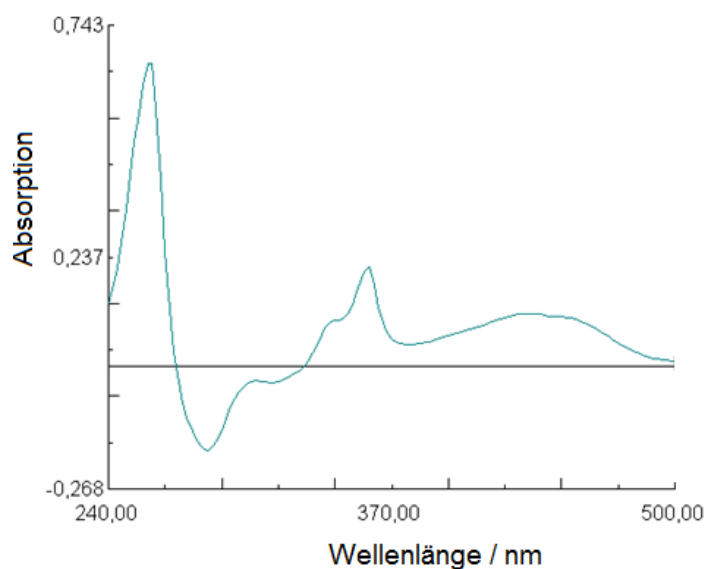
**Abb. 112:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den <sup>1</sup>H- (400 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (100 MHz) des Zweistationen-Spirodihydropyranfadens **64** (in CDCl<sub>3</sub>)

und 113 dargestellt. Bei der Zuordnung der NMR-Signale wurde unter anderem die zweidimensionale Korrelationsspektroskopie – HH-COSY und CH-COSY – angewendet.



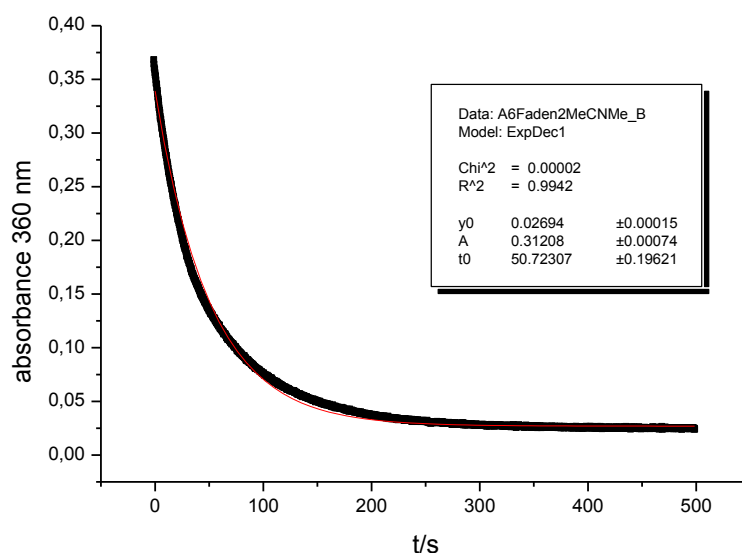
**Abb. 113:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - (400 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) des Acridiniumhexafluorophosphates **63** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

Die photochemischen Eigenschaften des Zweistationen-Spirodihydropyranfadens **64** sind denen der bereits beschriebenen photochromen Verbindungen – Einstation-Spirodihydropyranfaden **49** (vgl. Kapitel 5.1.2) und 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] **1d** (vgl. Kapitel 4.5.2) – gleich. Nach der photochemischen Anregung mit Licht  $\lambda > 300 \text{ nm}$  wird dieser Spiroacridanfaden durch die Photoheterolyse in die entsprechende zwitterionische Acridiniumverbindung **65** überführt. Das Absorptionsspektrum des Transienten ist der Abbildung 114 zu entnehmen.



**Abb. 114:** Transientenspektrum nach der Bestrahlung des Zweistationen-Spirodihydropyranfadens **64** in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/MeOH 4:1** (5 s, HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300 \text{ nm}$ )

Die Lebensdauer des Zwitterions **65**, die aus den Kinetik-Messungen resultiert, beträgt ca. 51 s in dem Lösungsmittelgemisch MeCN/MeOH 4:1 (Abb. 115). Sie stimmt, wie erwartet, mit der im demselben Lösungsmittelgemisch unter denselben Bedingungen gemessenen Lebensdauer des zwitterionischen Produktes **56** des Einstation-Spirodihydropyranfadens überein (vgl. Abbildung 106).



**Abb. 115:** Abklingkurve der Transientenabsorption bei 360 nm nach einer Bestrahlung des Zweistationen-Spirodihydropyranfadens **64** in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/MeOH 4:1** (5 s, HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm)

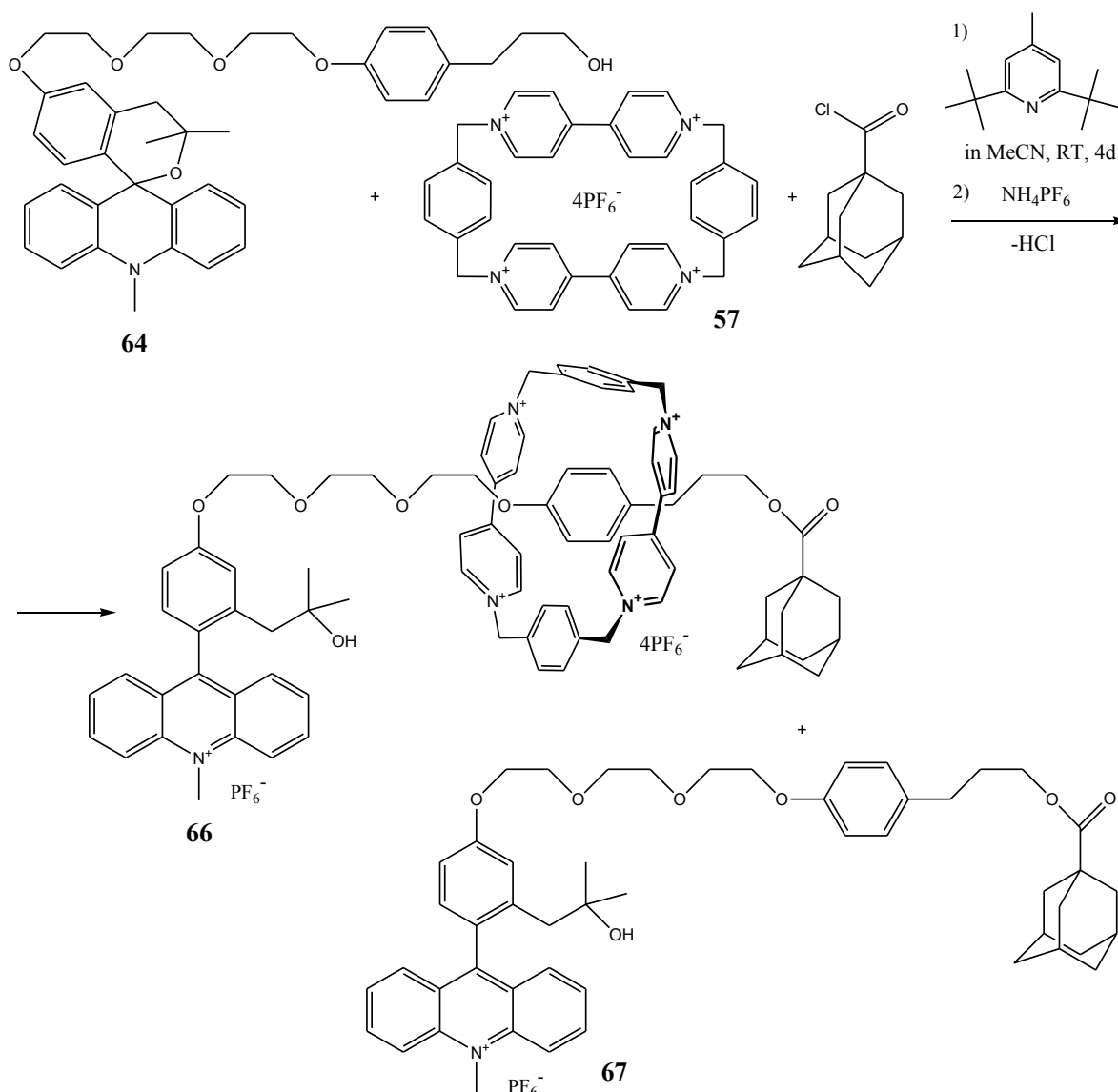
### 5.1.5 Synthese eines Zweistationenrotaxans und Bestimmung seiner Co-Konformationen

Ausgehend vom gewonnenen Spirodihydropyranfaden mit Hydroxyphenylpropanolabweichstation **64** konnte nun ein Zweistationenrotaxan mit dem kleinen tetrakationischen Stoddart-Ring **57** durch Acylierung mit Adamantoylchlorid mit Hilfe von Threading-Methode synthetisiert werden (Abb. 116).

Wie es schon erwähnt wurde, sollte sich seine Struktur der Struktur der photoschaltbaren Zweistationenrotaxane mit integrierten nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-arylacridanen<sup>[16]</sup> ähneln. Die Durchführung und Aufarbeitung der Rotaxansynthese erfolgten dabei in der gleichen Art und Weise wie es im Kapitel 5.1.3 am Beispiel des Einstationenrotaxans ausführlich beschrieben wurde. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des gebildeten Rotaxans mit dem Rotaxanlaufmittel – einem sehr polaren schwach sauren salzhaltigen Eluentengemisch – und Entfernen des Lösungsmittels wurde allerdings eine zusätzliche Reinigungsoption gebraucht: das sorgfältige mehrmalige Waschen des Rückstandes mit Wasser, um den vom Rotaxanlaufmittel kommenden Salzüberschuss –  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  – zu entfernen. Das wasserunlösliche Acridiniumrotaxan **66** wurde dann in einer Ausbeute von 31 % erhalten, die deutlich über den typischen Ausbeuten der Synthesen der Zweistationenrotaxane mit eingebauten 9-Alkoxy-9-arylacridanen (22 %, 26 %<sup>[17]</sup> und 28 %<sup>[16]</sup>) liegt. Dabei betragen die kennzeichnenden Ausbeuten der Einstationenrotaxane laut Literatur 5 %, 10 % und 12 %<sup>[17]</sup>.

Neben dem gewünschten Acridiniumrotaxan **66** wurden auch 40 % des acylierten freien Fadens **67** in Form des Acridiniumsalzes (Abb. 116), was nach der sauren Aufarbeitung üblich ist, isoliert sowie der unkomplexierte Paraquatring **57** und ursprünglich eingesetzter Faden (27 %) zurückgewonnen. Die Strukturen der Syntheseprodukte wurden anhand hochauflösende Massenspektroskopie sowie UV/Vis- und Kernresonanzspektroskopie belegt. So zeigt z. B. ein ESI-Massenspektrum des Rotaxans **66** einige Kationenpeaks mit  $m/z$  870.7952, 532.2086 und 362.9153, die den molekularen Massen des Rotaxans unter Verlust von zwei, drei und vier  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen entsprechen.

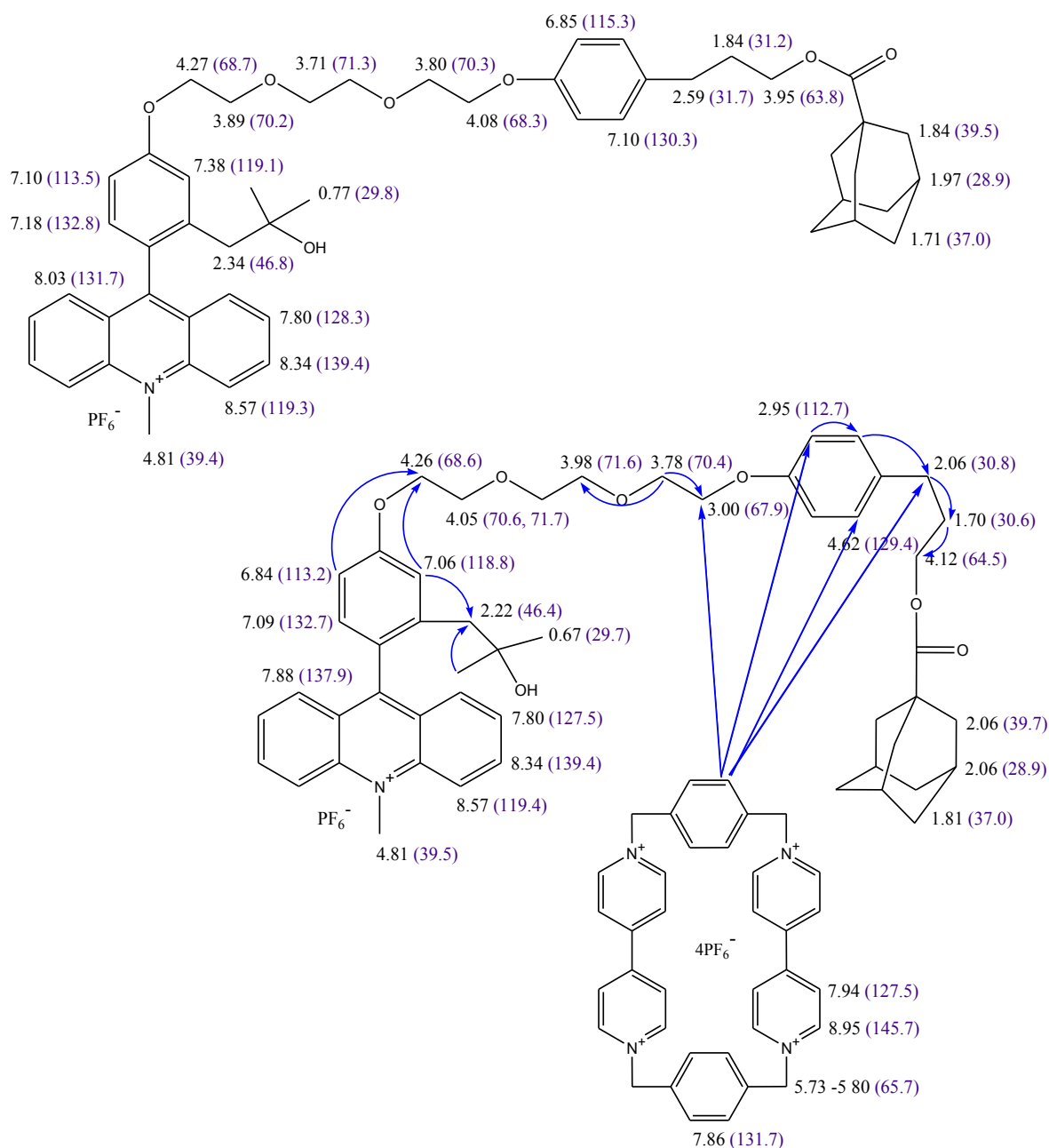




**Abb. 116:** Synthese eines Zweistationenrotaxans mit eingebauter Acridiniumeinheit und Hydroxyphenylpropylausweichstation unter Verwendung des Cyclobis(paraquat-p-phenylens) als Ringkomponente

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des unkomplexierten Acridiniumfadens **67** und des Acridiniumrotaxans **66**, die bei Raumtemperatur im deuterierten Acetonitril gemessen wurden, sind in der Abbildung 117 gegenübergestellt. Die richtige Zuordnung der Protonensignale wurde erst unter Anwendung von 2D-Experimenten möglich, vor allem mithilfe der CH-Korrelationsspektren, da die <sup>13</sup>C-Signale nur eine geringe von den Anisotropieeffekten hervorgerufene Verschiebung aufweisen<sup>[18, 124]</sup>. Wegen der positiven Ladung der Acridiniumeinheit in der Struktur des molekularen Fadens des Rotaxans erwartet man, dass diese Erkennungstation vom tetrakationischen (daher auch positiv geladenem) Ring **57** nicht besetzt wird. In der Tat, hält sich der Akzeptorring laut dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Acridiniumrotaxans **66** auf der Hydroxyphenylpropylausweichstation auf, deren Protonensignale im Vergleich zu den gleichen Protonensignalen des freien Fadens **67** sehr stark um 2.5 und 3.9 ppm hochfeldverschoben sind (Abb. 117 und 119). Diese Verschiebungen stimmen sogar mit denen der photoschaltbaren Zweistationenrotaxane mit integrierten nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-arylacridanen<sup>[16]</sup> überein. Das ROESY-Spektrum des Acridiniumrotaxans zeigt die Kreuzpeaks

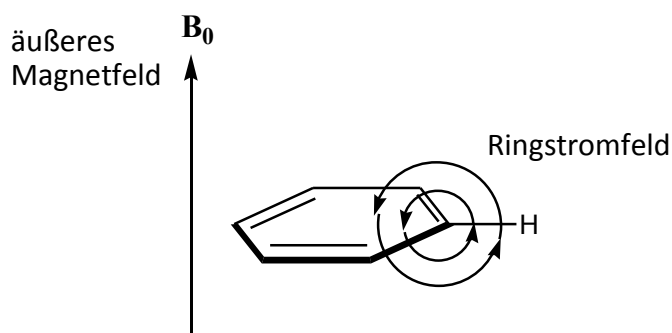
zwischen den Protonen des Makrocyclus und den Protonen der Ausweichstation und bestätigt somit deren räumliche Nähe (Abb. 117). Im Gegensatz dazu werden die Signale der Protonen der Acridiniumeinheit vom Makrocyclus nicht beeinflusst. Die minimale Hochfeldverschiebung des Anisol-Fragments in der Struktur der Acridiniumeinheit um 0.3 ppm (Abb. 117 und 119) kann von einer seitlichen Anlagerung dieser Station an der Außenseite des Ringes verursacht werden.



**Abb. 117:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des unkomplexierten Acridiniumfadens **67** (oben) und des Acridiniumrotaxans **66** (unten) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur. Übersichtlichkeitshalber ist der Paraquatring **57** getrennt vom Rotaxan dargestellt. Die blauen Pfeile kennzeichnen die NOEs, die aus dem ROESY-Spektrum resultieren.

Die Hochfeldverschiebungen der Protonensignale lassen sich allgemein durch die Anisotropie des sekundären Magnetfeldes – Ringstromfeldes – erklären, welches im aromatischen System durch einen diamagnetischen Ringstrom erzeugt wird, der seinerseits durch die Einwirkung des äußeren Magnetfeldes entsteht. Das induzierte Ringstromfeld ist dem äußerem Magnetfeld  $B_0$  inner-, ober-

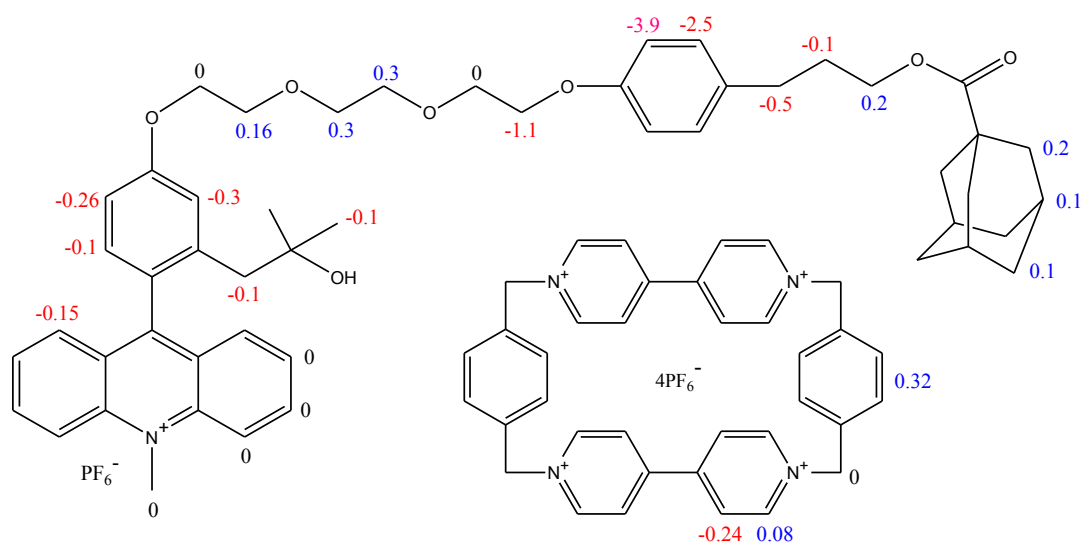
und unterhalb der Benzolringebene entgegengesetzt (Abb. 118). Es bildet sich ein sogenannter Abschirmungs- oder besser Anisotropiekegel. Dort befindliche Protonen werden abgeschirmt und somit hochfeldverschoben. Die außerhalb der Benzolringebene gelegenen Protonen werden dagegen entschirmt und erfahren eine Tieffeldverschiebung, da das Ringstromfeld in der seitlichen Peripherie dem angelegten  $B_0$ -Feld gleichgerichtet ist<sup>[55, 124]</sup> (Abb. 118).



**Abb. 118:** Ringstrommodell des Benzens<sup>[124]</sup>

Beim Übertragen des beschriebenen Ringstrommodells auf ein größeres, mehrere Aromaten enthaltenes System wie z. B. Cyclobis(paraquat-p-phenylen) **57**, summieren sich die Effekte der einzelnen Ringe<sup>[55]</sup>. Das induzierte magnetische Ringstromfeld der zwei Bipyridinium-Einheiten des kleinen tetrakationischen Stoddart-Ringes muss demzufolge eine vierfache (im Vergleich zum einzelnen aromatischen Ring) Hochfeldverschiebung der Protonen der im Makrocyclus durch Bipyridinium-Einheiten komplexierten elektronenreichen Aromaten hervorrufen, so wie es im Rotaxan der Fall ist.

Einen eindeutigen Schluss auf den Aufenthaltsort des Ringes – seine Co-Konformation<sup>[125]</sup> – lassen die  $\Delta\delta$ -Werte des Acridiniumrotaxans zu (Abb. 119), die der Wechselwirkung zwischen den zwei Erkennungsstationen im molekularen Faden und dem Akzeptorring äquivalent sind. Der Abbildung 119 kann z. B. entnommen werden, dass der Fokus des Anisotropiekegels der Ringaromaten genau

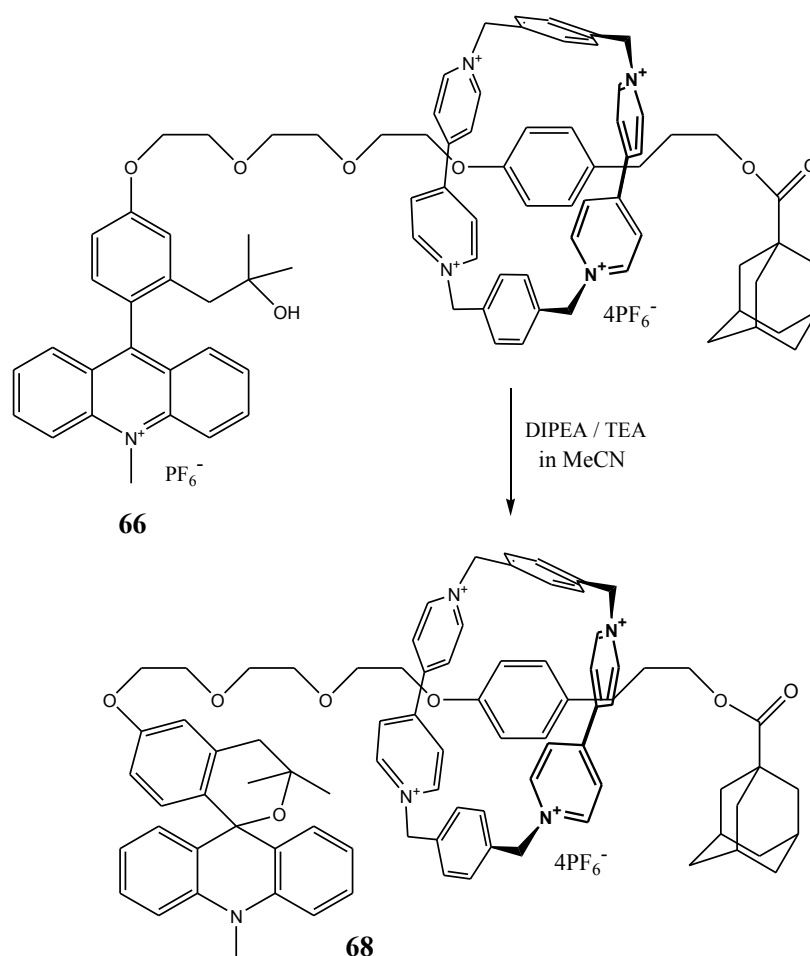


**Abb. 119:** Die  $\Delta\delta$ -Werte des Acridiniumrotaxans **66** in  $CD_3CN$ , die sich durch Subtrahieren von  $\delta$ -Werten des freien Acridiniumfadens **67** und unkomplexierten Stoddart-Ringes **57** aus den  $\delta$ -Werten des Acridiniumrotaxans **66** ergeben. Rot sind die Hochfeld-, blau die Tieffeldverschiebungen markiert.

auf dem Anisol-Fragment der Hydroxyphenylpropylausweichstation liegt, deren Abschirmung am größten ist, was seinerseits bestätigt, dass der Makrocyclus sich ausschließlich auf der Ausweichstation befindet. Insgesamt umfasst der Anisotropiekegel außer dem Anisol-Fragment noch die zwei Methylengruppen der Propylkette und die angrenzende Methylengruppe des Triethylenglykospacers, danach erfolgt der Vorzeichenwechsel der  $\Delta\delta$ -Werte (Abb. 119).

Außerdem, wirken sich die Anisotropieeffekte nicht nur auf die Fadenprotonen des Acridiniumrotaxans aus, sondern auch auf die Ringprotonen selbst, obwohl in einem wesentlich kleineren Ausmaß. So wurde bei den  $\beta$ -Protonen (bezogen auf  $N^+$ ) der Bipyridinium-Einheiten, die innerhalb des Anisotropiekegels liegen, eine Hochfeldverschiebung um 0.24 ppm im Vergleich zu dem unkomplexierten Ring festgestellt, während die sich an der Peripherie des Kegels befindenden Phenylprotonen um 0.32 ppm tieffeldverschoben sind (Abb. 119). Diese Tieffeldverschiebung ist auf eine edge-to-face-Wechselwirkung zwischen den p-Phenyl-Fragmenten des Ringes und Anisol-Einheit des Fadens zurückzuführen.

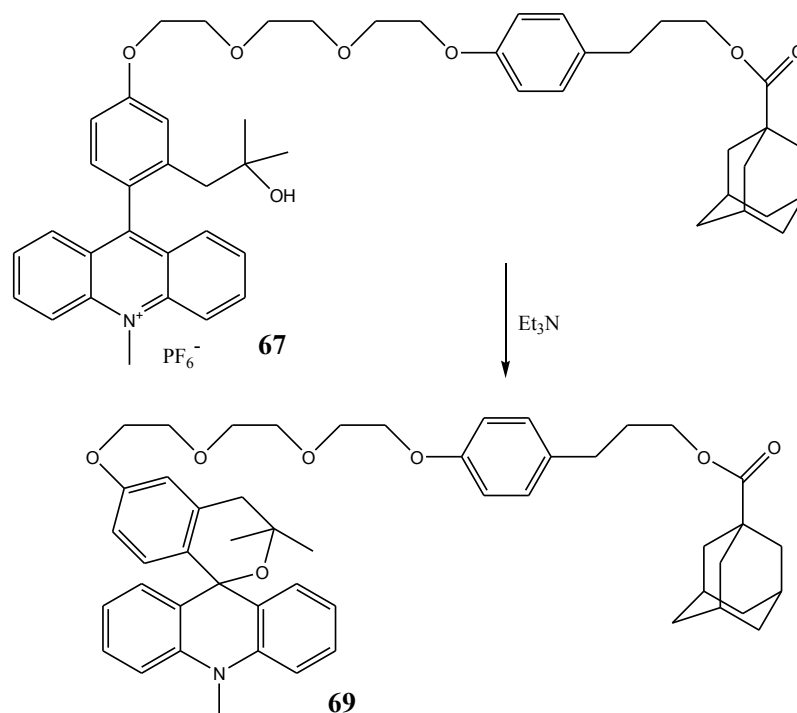
Allgemein weist das bei der Raumtemperatur gemessene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des gewonnenen Rotaxans nur vier Signalsätze des tetrakationischen Cyclophans **57** auf. Dies deutet darauf hin, dass die beiden möglichen Rotationsarten des Ringes – die Rotation des Makrocyclus um den molekularen Faden und eine interne Rotation der aromatischen Einheiten des Ringes um ihre eigene Achse<sup>[6, 17]</sup> – bei Raumtemperatur bezogen auf die NMR-Zeitskala relativ schnell ablaufen. Eine Verbreiterung der Protonensignale der Bipyridinium-Einheiten ist von der Komplexierung des Ringes mit der



**Abb. 120:** Überführung des Acridiniumrotaxans **66** in das Spiroacridanrotaxan **68**

Hydroxyphenylpropylausweichstation hervorgerufen<sup>[6]</sup>. Im Gegenteil dazu spalten die Signale der benzylichen Protonen in zwei Dubletts eines AB-Systems auf ( $^2J_{HH} = 13.6$  Hz), da ihre Drehbarkeit um die Ringachse gehindert ist und sie die Asymmetrie des Fadens wahrnehmen.

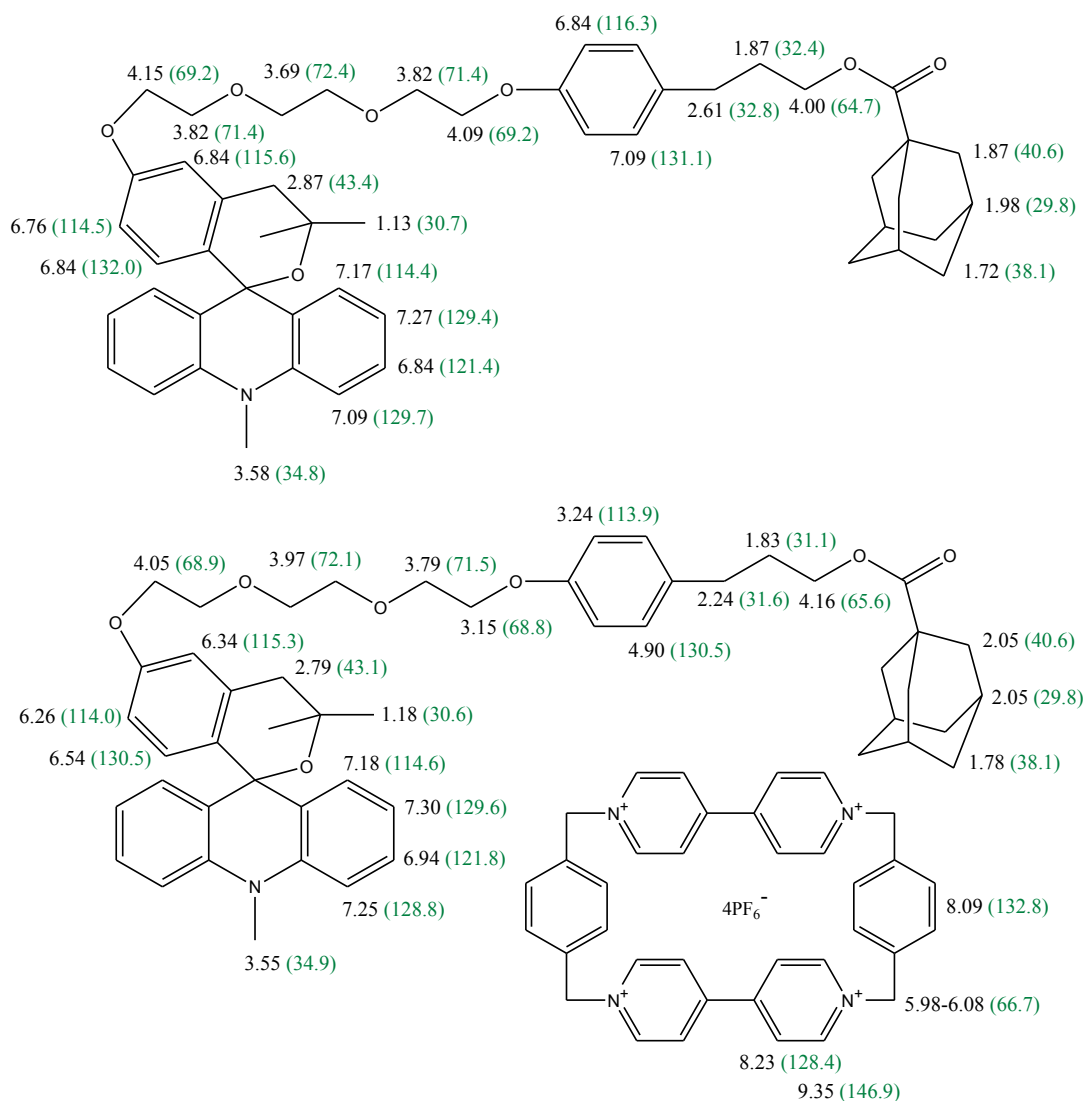
Durch die Behandlung des hergestellten Acridiniumrotaxans **66** mit Triethylamin oder Diisopropylethylamin wurde ein photoaktives Spiroacridanrotaxan **68** erhalten (Abb. 120). Zusätzlich wurde der unkomplexierte Acridiniumfaden **67** durch die Triethylaminzugabe aus der Acridiniumsalz-Form in die Spiroacridan-Form **69** überführt (Abb. 121).



**Abb. 121:** Überführung des Acridiniumfadens **67** in den Spiroacridanfaden **69**

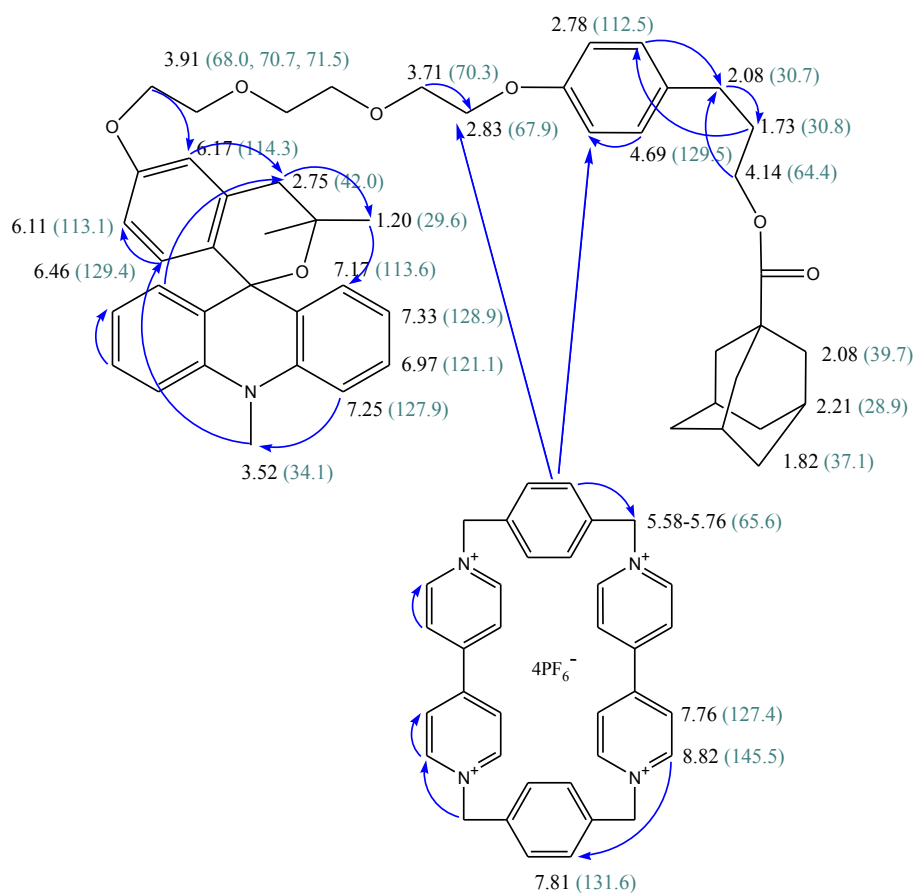
Die bei Raumtemperatur im deuterierten Aceton aufgenommenen NMR-Spektren des Spiroacridanfaden **69** und des Spiroacridanrotaxans **68** sind in der Abbildung 122 gegenübergestellt. Die Zuordnung der Signale gelang wie immer anhand zweidimensionaler Korrelationsspektroskopie wie HH- und CH-COSY. Und obwohl die 9-Alkoxy-9-arylacridanen in der Struktur der analog aufgebauten photoschaltbaren Zweistationenrotaxane vom Akzeptorring **57** immer bevorzugt besetzt werden<sup>[16, 17]</sup>, weisen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Spiroacridanrotaxans **68** die kleinsten  $\delta$ -Werte ausgerechnet auf der Ausweichstation auf, wo der Ring sich offenbar vorwiegend aufhält (Abb. 122). Die im Pyranring des Spiroacridans anwesenden Methylgruppen erschweren möglicherweise durch sterische Hinderungen die Wechselwirkung des Spiroacridanfragments mit dem Ring.

Der Abbildung 123 können die  $\delta$ -Werte des Spiroacridanrotaxans **68** im deuterierten Acetonitril entnommen werden, sowie die Korrelationspeaks zwischen den Ringprotonen und den Protonen der Ausweichstation, die aus dem ROESY-Spektrum resultieren und die Besetzung der Ausweichstation durch den Ring bestätigen. Das ROESY-Spektrum mit seinen Kreuzsignalen betont nochmals die spirocycliche Struktur der photoaktiven Erkennungsstation, bei der der Dihydropyranring senkrecht zur Acridanringebene steht.

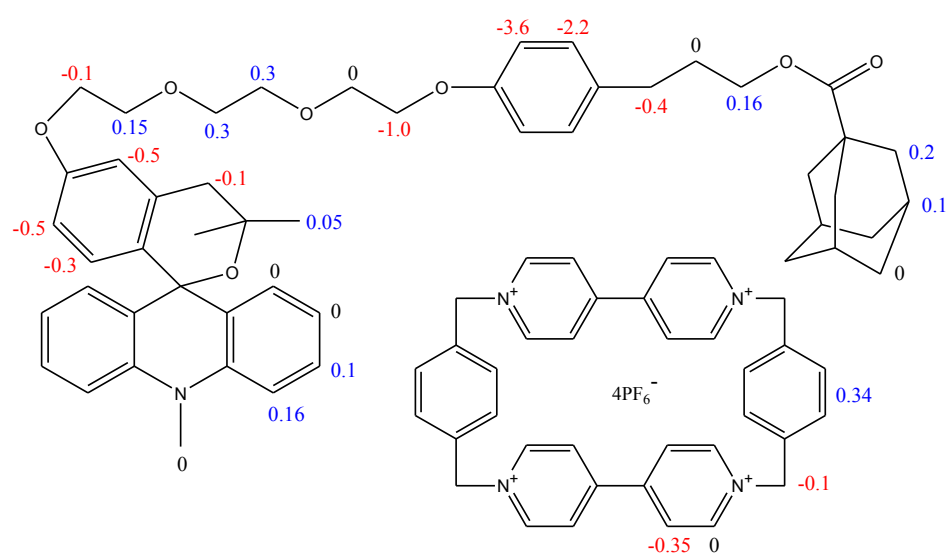


**Abb. 122:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des unkomplexierten Spiroacridanfadens **69** (oben) und des Spiroacridanrotaxans **68** (unten) in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  bei Raumtemperatur. Übersichtlichkeitshalber ist der Paraquatring **57** getrennt vom Rotaxan dargestellt.

Die  $\Delta\delta$ -Werte des Spiroacridanrotaxans **68** belegen durch die größten Hochfeldverschiebungen auf der Hydroxyphenylpropylausweichstation, dass das tetrakationische Cyclophan **57** sich vorzugsweise hier aufhält (Abb. 124). Des Weiteren sind auch die Protonensignale der photoaktiven Spiroacridan-Station im Vergleich zu denen des freien Spiroacridanfadens **69** um 0.3 bis 0.5 ppm hochfeldverschoben. Die Protonensignale der Methylgruppen des Pyranrings sowie Signale der aromatischen Protonen des Acridanringes erfahren dagegen eine kleine Tieffeldverschiebung um rund 0.1 bis 0.2 ppm (Abb. 124), was durch eine edge-to-face-Wechselwirkung mit dem Ring bedingt ist, analog zu den Zweistationenrotaxanen mit integrierten nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-arylacridanen<sup>[16]</sup>. Alle diese Befunde zusammen genommen demonstrieren, dass der Akzeptorring zwischen den zwei Erkennungsstationen pendelt, befindet sich aber hauptsächlich auf der photoinaktiven Ausweichstation.



**Abb. 123:** Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Spiroacridanrotaxans **68** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur. Die blauen Pfeile kennzeichnen die NOEs, die aus dem ROESY-Spektrum resultieren.

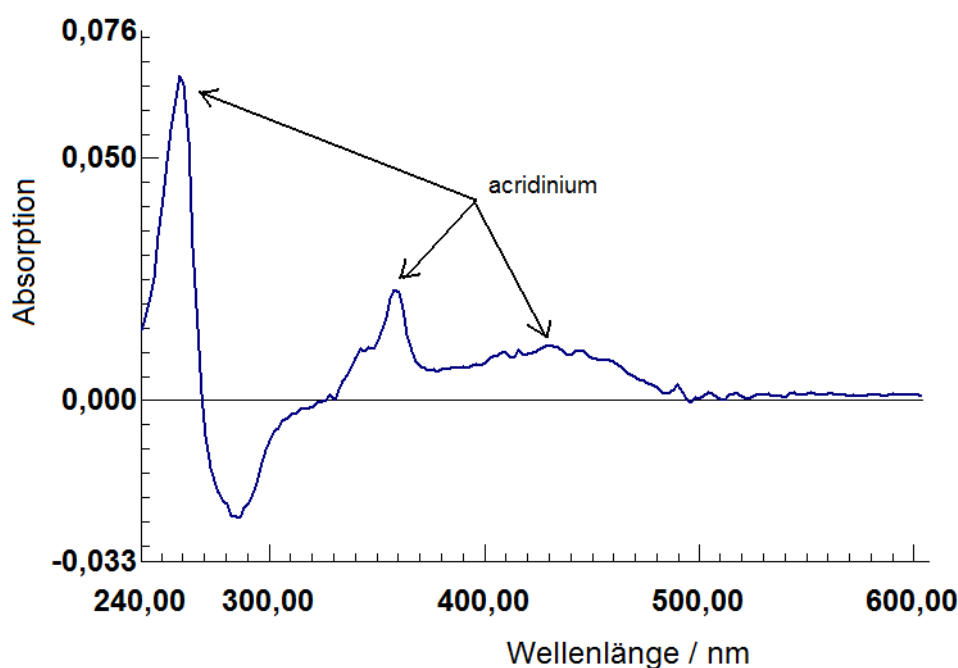


**Abb. 124:** Die  $\Delta\delta$ -Werte des Spiroacridanrotaxans **68** in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , die sich durch Subtrahieren von  $\delta$ -Werten des freien Spiroacridanfadens **69** und unkomplexierten Stoddart-Ringes **57** aus den  $\delta$ -Werten des Spiroacridanrotaxans **68** ergeben. Rot sind die Hochfeld-, blau die Tieffeldverschiebungen markiert.

### 5.1.6 Photochemie des Zweistationenrotaxans

Der Pyranring des Spiroacridans wurde auch innerhalb des Zweistationenrotaxans **68** nach der Bestrahlung mit Licht  $\lambda > 300$  nm geöffnet. Die photolytische Bildung der entsprechenden zwitterionischen Acridiniumverbindung **70** wurde anhand des Transientenabsorptionsspektrums bestätigt, wo im positiven Bereich die typischen charakteristischen Absorptionsbanden des Acridiniumfragments zu sehen sind (Abb. 125). Die viel kleinere Effizienz der Ringöffnung im Vergleich zum freien Faden **69** belegt, dass das tetrakationische Cyclophan sich auf der Spirodihydropyran-Einheit befindet, wenn der Pyranring geöffnet wird. Die kleine Quantenausbeute geht, ähnlich wie bei den Zweistationenrotaxanen mit integrierten nicht cyclischen 9-Alkoxy-9-arylacridanen<sup>[16]</sup>, auf die Charge-Transfer-Wechselwirkung zurück, die mit einem delokalisierten Charge-Transfer-Zustand verbunden ist, der zusätzliche Kanäle für eine strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustandes des Spiroacridanrotaxans öffnet.

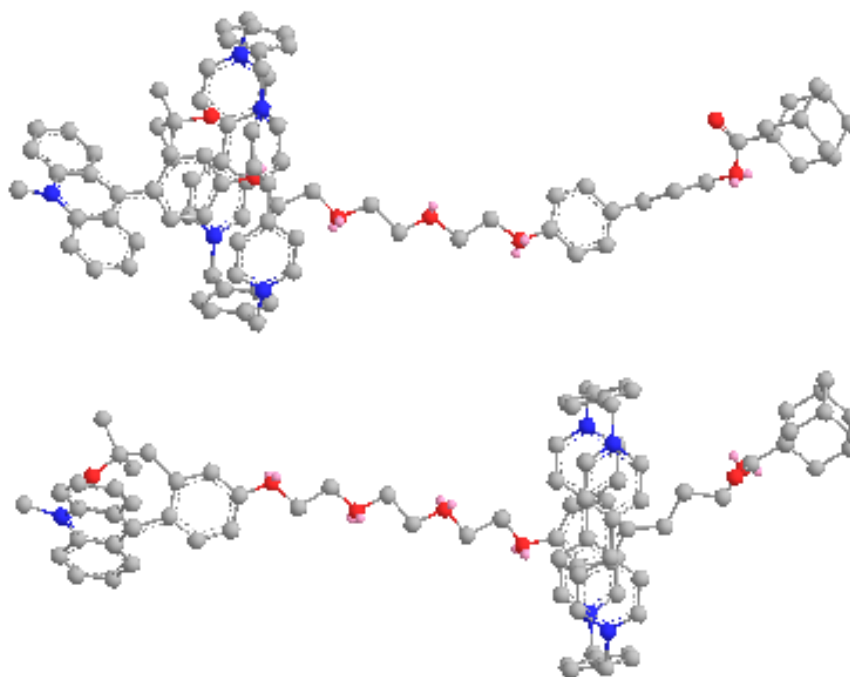
Anschließend erfolgte die thermische Rückbildung des Spiroacridanrotaxans. Die Lebensdauer des Transienten in dem Lösungsmittelgemisch MeCN/MeOH 9:1 betrug laut Kinetik-Messungen 120 s. Nach der Relaxation konnte die photochemische Reaktion mehrmals wiederholt werden.



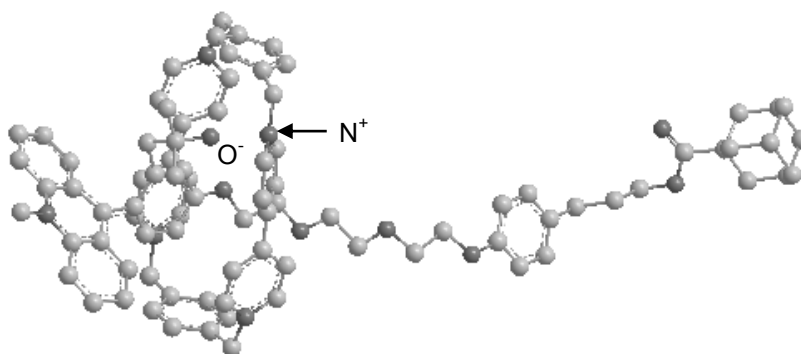
**Abb. 125:** Transientenabsorptionsspektrum nach der Bestrahlung des Spiroacridanrotaxans **68** in dem Lösungsmittelgemisch **MeCN/MeOH 9:1** (5 s, HBO 500, Glasfilter UG 11  $\lambda > 300$  nm). Die negative Absorption entspricht der verringerten Konzentration des Spiroacridans

An dieser Stelle sei nochmals betont, dass das intermediär gebildete Rotaxan **70** sich vom präparativ hergestellten Acridiniumrotaxan **66** durch seine zwitterionische Struktur unterscheidet. Wegen der kurzen Lebensdauer (s. oben) konnte die Co-Konformation dieses Rotaxans nicht analysiert werden. Man kann jedoch annehmen, dass die Wechselwirkung des negativ geladenen Alkoxid-Seitenarms mit dem vierfach positiv geladenen Ring Cyclobis(paraquat-p-phenylen) zum Aufenthalt des Ringes auf der zwitterionischen Acridiniumstation führt. Den MM2-Berechnungen zufolge (Abb. 126) ist die Co-Konformation mit den wechselwirkenden Alkoxid und Ring-N<sup>+</sup> (Abb. 127) viel stabiler als die Co-Konformation, bei der sich der Ring auf der Ausweichstation aufhält.





**Abb. 126:** Ein Vergleich der mit MM2 berechneten Strukturen des Rotaxans mit zwitterionischer Acridiniumstation: sterische Energie der oberen Struktur ist 73, die der unteren 104



**Abb. 127:** Die mit MM2 berechnete Struktur des Rotaxans mit zwitterionischer Acridiniumstation. Der Abstand zwischen dem Alkoxid und  $N^+$  des Ringes beträgt 2.2 Å

Dementsprechend kann angenommen werden, dass der Shuttle-Prozess des Spiroacridanrotaxans **68** nach der Bestrahlung gestoppt wird. Nach der thermischen Relaxation wird der Shuttle-Prozess fortgesetzt.

Die chemische Schaltbarkeit des hergestellten Zweistationenrotaxans **68**, die durch die abwechselnde Zugabe einer Säure (z. B.  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) und einer Base (DIPEA, TEA) erreicht werden kann, ist ebenfalls gegeben. Sie besteht darin, dass in der Acridiniumsalz-Form des Rotaxans der Akzeptorring **57** sich ausschließlich auf der Hydroxyphenylpropylausweichstation befindet, während in der Spiroacridan-Form der Ring zwischen den zwei Erkennungsstationen pendelt, hält sich aber vorwiegend auf der photoinaktiven Ausweichstation auf, was durch die sterische Hinderung durch zwei Methylgruppen am Pyranring der Spiroacridan-Einheit bedingt ist.

## 5.2 Versuche zu Rotaxansynthesen durch Click-Reaktion

Inspiziert von den zahlreichen Literaturbeispielen<sup>[26, 116, 117, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132]</sup>, bei denen die Click-Reaktion als rotaxanbildender Reaktionsschritt erfolgreich angewandt wurde, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit diese Methode ebenfalls ausprobiert werden. Die regioselektive Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition verspricht viele Vorteile, darunter auch sehr hohe Ausbeuten, Abwesenheit der störenden Nebenprodukte, Tolerierung mehrerer funktioneller Gruppen sowie eine hohe Effizienz sogar bei Raumtemperatur. Außerdem ermöglicht sie eine zeitsparende Blockbauweise, bei der sowohl verschiedene Alkin- und Azidhalbfäden als auch diverse Ringkomponenten leicht variiert werden können. Die Durchführung der Click-Reaktion in DMF als Lösungsmittel nach einer im Arbeitskreis etablierten Methode<sup>[26, 116, 117]</sup> kann eine zusätzliche Erhöhung der Rotaxanausbeute mit sich bringen, da die als Ringkomponenten eingesetzten tetrakationischen Cyclophane besonders gute Löslichkeit in DMF besitzen und somit eine Verminderung der Lösungsmittelmenge und Erhöhung der Konzentration erlauben, was die Bildung der Pseudorotaxane begünstigt. Als Reaktionspartner für die Cu(I)-katalysierten 1, 3-dipolaren Cycloaddition wurden ein Spirodihydropyranhalbfaden mit terminaler Alkingruppe, Azidhalbfäden mit Tritylphenoxystopper mit und ohne Ausweichstation sowie zwei verschiedene tetrakationische Ringe – Cyclobis(paraquat-p-phenylen) und Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) – gewählt. Über deren Herstellung wird in den folgenden Kapiteln berichtet.

### 5.2.1 Synthese des Spirodihydropyranhalbfadens mit terminaler Alkingruppe

Der gewünschte Einstation-Alkin-Halbfaden **71** wurde durch Alkylierung des Triethylenglykolspirodihydropyranfadens **49** mit Propargylbromid in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base mit sehr hohen Ausbeute (90 %) gewonnen (Abb. 128). Die Reaktionsbedingungen für diese nucleophile Substitution wurden von der Gruppe um K. Burgess et al.<sup>[133]</sup> übernommen.

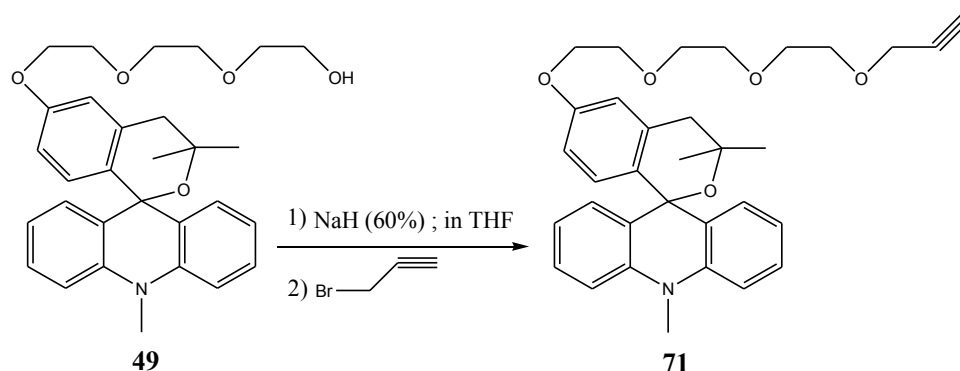


Abb. 128: Synthese eines Einstation-Alkin-Halbfadens

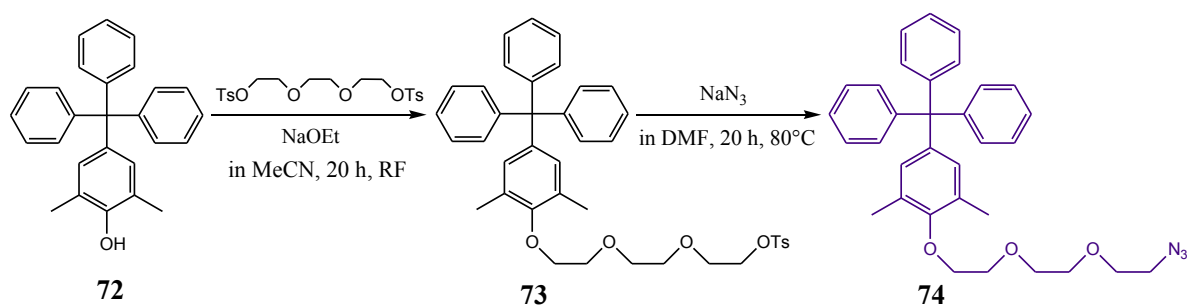
Interessant ist zu erwähnen, dass das hergestellte Rohprodukt, ähnlich wie das Edukt, ein Spiroacridan darstellt. Die erforderliche säulenchromatographische Reinigung, bei der ein salzhaltiges schwach saures Eluentengemisch angewendet wurde, überführte jedoch das Reaktionsprodukt laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in ein Gemisch von Acridan/Acridiniumsalz im Prozentverhältnis von 80 % /20 %. Die anschließende Triethylaminzugabe bei der zweiten säulenchromatographischen Reinigung brachte ein reines Spiroacridan zurück, was mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie bestätigt wurde.

Des Weiteren wurde die Struktur des Einstation-Spirodihydropyranhalbfadens mit terminaler Alkylgruppe **71** mittels ein- und zweidimensionaler Kernresonanzspektroskopie sowie hochauflösender Massenspektroskopie nachgewiesen.

### 5.2.2 Synthesen der Halbfadenmoleküle mit Tritylphenoxystopper und Azidgruppe

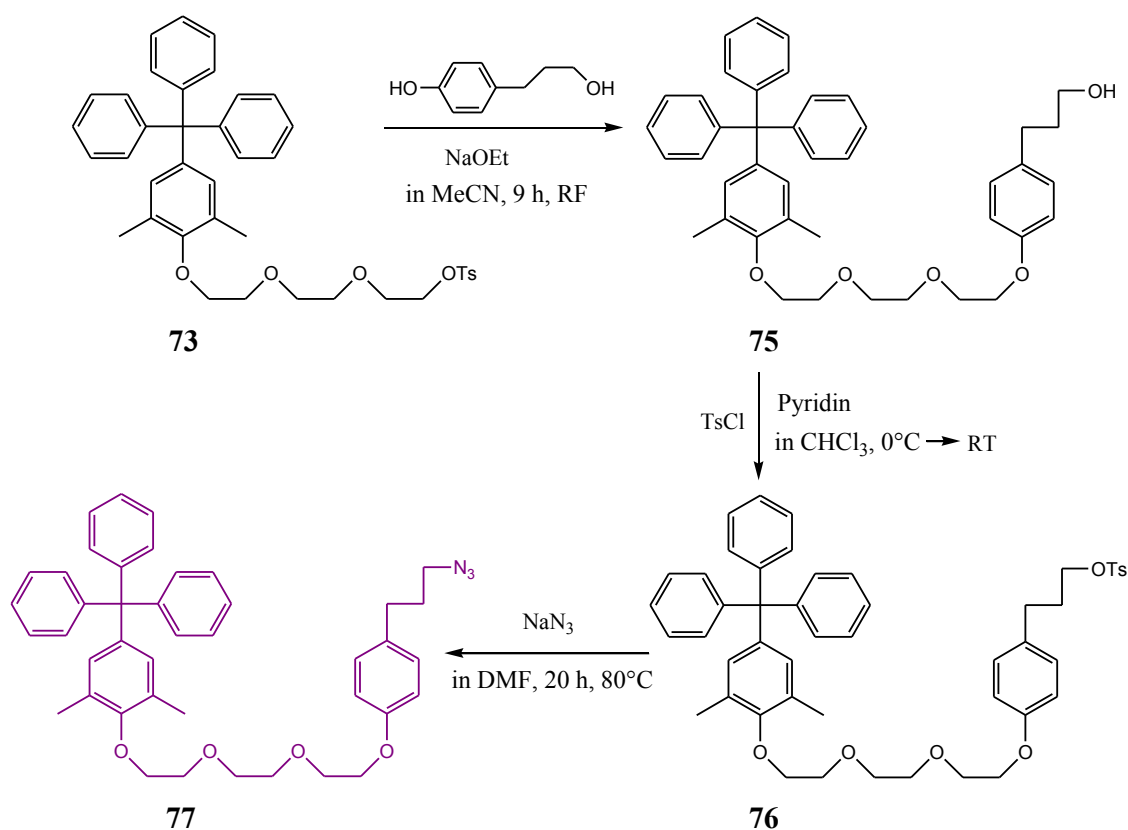
Es existieren mehrere Beispiele für die Anwendung unterschiedlicher Halbfadenmoleküle mit Tritylphenoxystopper und Azidgruppe in Rotaxansynthese via Click-Chemie sowohl innerhalb<sup>[116]</sup> als auch außerhalb<sup>[130, 131]</sup> des Arbeitskreises. Analog zu denen im Arbeitskreis Abraham bereits hergestellten Halbfadenmolekülen<sup>[116]</sup>, wurde entschieden, im Rahmen dieser Arbeit zwei Azidhalbfäden mit Tritylphenoxystopper, einmal mit und einmal ohne Ausweichstation, zu synthetisieren (Abb. 129 und 130). Die Phenoleinheit des Tritylphenoxystoppers sollte dabei zwei Methylgruppen in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom enthalten, um einerseits eine mögliche Komplexierung des Phenoethers des Stoppers durch einen tetrakationischen Stoddart-Ring im Rotaxan zu verhindern, andererseits die Auswertung der NMR-Spektren durch die größere Asymmetrie zu erleichtern<sup>[6, 18, 116]</sup>.

Der gewünschte Azidhalbfaden **74** mit Tritylphenoxystopper und ohne Ausweichstation konnte in zwei Stufen hergestellt werden. Die Alkylierung des 2,6-Dimethyl-4-tritylphenols **72** mit einem achtfachen Überschuss von Triethylenglykolbistosylat in Anwesenheit von Natriumethoxid als Base erfolgte nach der Methode von S.K.W. Schmidt-Schäffer<sup>[6]</sup> und verlief mit einer ebenso guten Ausbeute von 80 %. Das erhaltene Monotosylat **73** wurde in Anlehnung an die Methode von Stoddart et al.<sup>[127]</sup> mit Natriumazid umgesetzt. Dabei wurde zur Sicherung einer quantitativen Ausbeute nicht ein zweifacher, sondern ein elffacher Überschuss von Natriumazid benutzt (Abb. 129).



**Abb. 129:** Synthese eines Azid-Halbfadens mit Tritylphenoxystopper und ohne Ausweichstation

Der synthetisch angestrebte Azidhalbfaden **77** mit Tritylphenoxystopper und Hydroxyphenylpropylausweichstation wurde in drei Stufen ausgehend vom bereits synthetisierten Monotosylat **73** hergestellt (Abb. 130). Nach der Veretherung des Monotosylats **73** durch das 4-(3-Hydroxypropyl)phenol in der ersten Stufe in Anlehnung an die Methode von S.K.W. Schmidt-Schäffer<sup>[6]</sup> erfolgte eine Aktivierung des gewonnenen Alkohols **75** durch eine Tosylierung in der zweiten Stufe. Der gebildete tosyloxy-aktivierte Halbfaden **76** konnte in der dritten Stufe in einer nucleophilen Substitution nach der schon erwähnten Modifikation der Methode von Stoddart et al.<sup>[127]</sup> zum gewünschten Azidhalbfaden **77** umfunktioniert werden (Abb. 130).



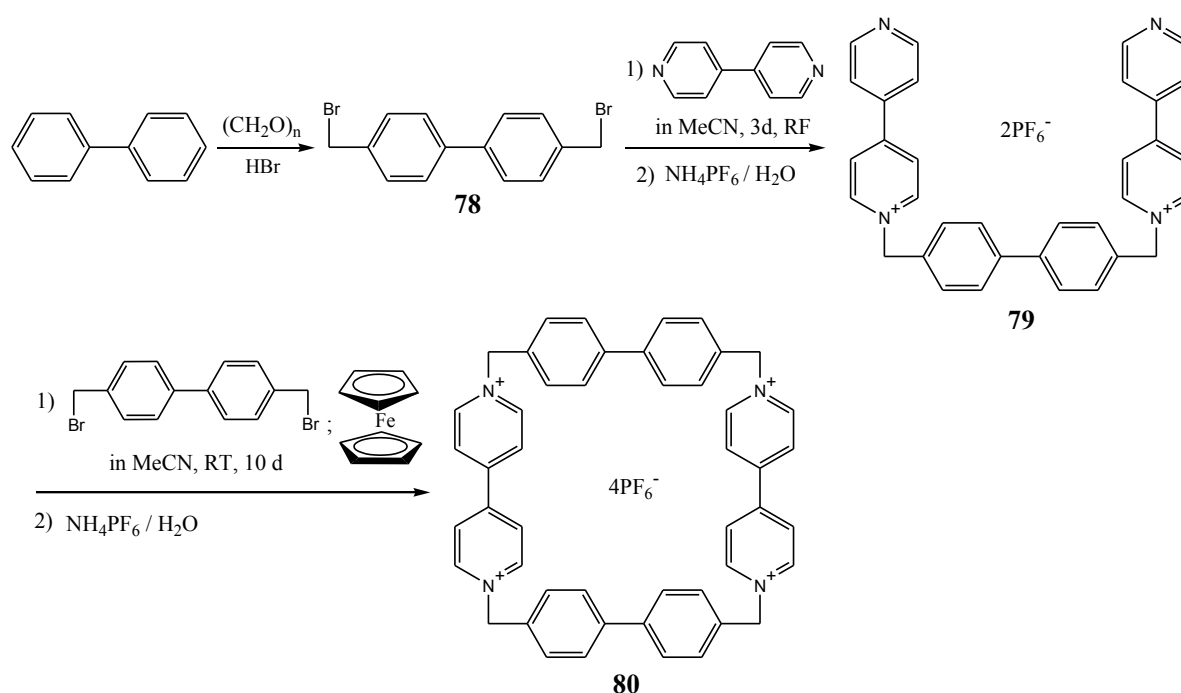
**Abb. 130:** Synthese eines Azid-Halbfadens mit Tritylphenoxystopper und Hydroxyphenylpropyl-  
ausweichstation

Die Strukturen der beiden synthetisierten Halbfadenazide **74** und **77** konnten mittels kernmagnetischer Resonanz-Spektren sowie mittels hochauflösender Massenspektren und Elementaranalyse bestätigt werden.

### 5.2.3 Synthese des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens)

Wie in dem Unterkapitel 5.1 gezeigt werden konnte, weist der kleine tetrakationische Stoddart-Ring **57**, der im Arbeitskreis schon mehrmals hergestellt<sup>[115]</sup> und in unterschiedliche Rotaxane nach Threading-Methode eingeführt wurde<sup>[6, 16, 17, 18, 26, 27, 116, 117]</sup>, nur eine geringe Komplexierung mit der Spiroacridan-Einheit auf. Daher wurde beschlossen, neben dem Cyclobis(paraquat-p-phenylen) noch das Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen), den sogenannten großen tetrakationischen Stoddart-Ring<sup>[118, 119, 120]</sup>, in welchem zwei Bipyridinium-Einheiten nicht durch die p-Phenylen-Spacer, sondern durch die Biphenylen-Spacer getrennt sind, zu synthetisieren und in Rotaxane einzubauen. Das große tetrakationische Cyclophan hat ungefähr 90° Bindungswinkel und bildet somit den sog. "an organic molecular square"<sup>[119, 120]</sup>. Seine Hohlraumgröße beträgt laut Röntgenstrukturanalyse 10.87 Å x 10.96 Å gegenüber der Hohlraumgröße 6.82 Å x 10.31 Å des kleineren tetrakationischen Cyclophans und unterliegt einer Variation von ± 0.5 Å in Abhängigkeit von der Größe des Gastmoleküls<sup>[119, 120]</sup>. Das Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) kann z. B. gleichzeitig zwei Hydrochinon-Einheiten, deren Abstand zu einander 3,63 Å ist, in seinem Hohlraum unterbringen<sup>[118, 119]</sup>. Daher ist es zu erwarten, dass die in dem Alkin-Halbfaden **71** vorhandene dimethylsubstituierte Spirodihydropyran-Einheit klein genug ist, um hindurch zu passen und mit dem Ring zu komplexieren.

Der große Stoddart-Ring **80** konnte in drei Stufen synthetisiert werden (Abb. 131). In der ersten Stufe wurde Biphenyl mit Paraformaldehyd in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure nach der Vorschrift von A. Helms et al.<sup>[134]</sup> mit einer literaturähnlichen Ausbeute zum 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl **78** umgesetzt. Danach erfolgte eine Alkylierung des 4,4'-Bipyridins mit dem hergestellten 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl **78** nach einer Methode von J.F. Stoddart et al.<sup>[118]</sup> in der zweiten Stufe, die mit einer wesentlich größeren Ausbeute (60 %) verlief, als in der Literatur beschrieben (37 %). Das Alkylierungsprodukt **79** wurde erneut mit 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl **78** nach der Vorschrift von J.F. Stoddart et al.<sup>[119]</sup> in einer templatgesteuerten Synthese unter Anwendung des Ferrocens als Templat in der dritten Stufe alkyliert (Abb. 131). Der Templat-Effekt beruht in diesem Fall auf der Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen dem  $\pi$ -elektronenreichen Ferrocen (der eine geeignete räumliche Ausdehnung infolge des Abstandes (3,32 Å) zwischen zwei seinen Cyclopentadienyl-Ringen besitzt) und dem  $\pi$ -elektronenarmen großen tetrakationischen Cyclophan<sup>[119, 120]</sup>. Trotz der sorgfältig durchgeführten Reaktion und anschließenden dazugehörigen Aufarbeitung ergab die Templatsynthese allerdings nur eine Ausbeute von 2 % statt der erwarteten 10 %<sup>[119, 120]</sup>. Solch eine niedrige Ausbeute kann laut Literatur<sup>[118, 119, 120]</sup> auch ohne Anwendung des Templats erzielt werden.



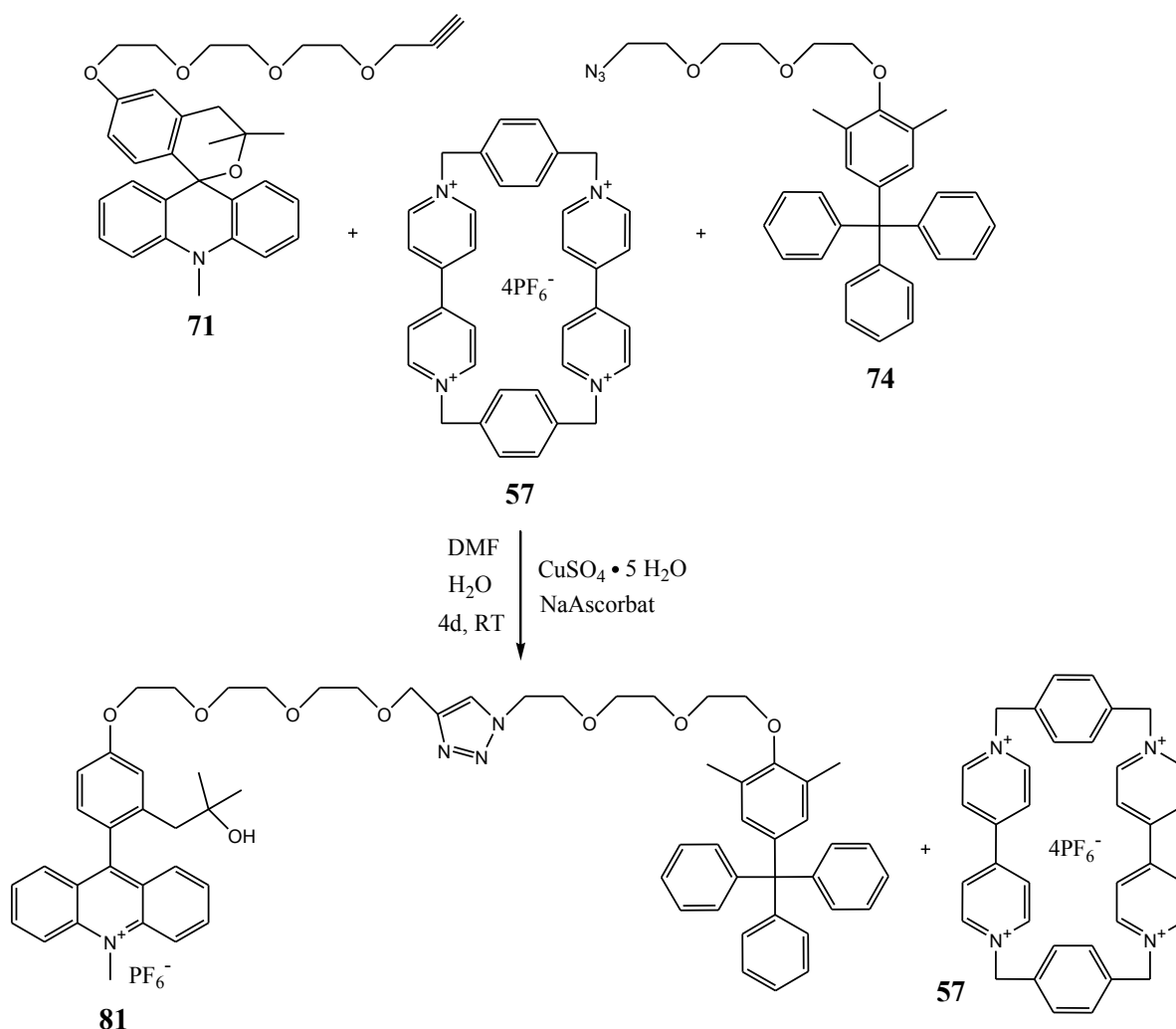
**Abb. 131:** Darstellung des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyls) **80**

Optimale Templat-Wirkung und dadurch eine akzeptable Ausbeute von 32 % bei der Darstellung des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyls) **80** ermöglicht allerdings laut J.F. Stoddart et al.<sup>[119, 120]</sup> nicht das Ferrocen selbst, sondern ein auf dem Ferrocen basiertes acyclisches Polyether, dessen zwei Polyetherketten eine zusätzliche Wechselwirkung mit den CH-aciden  $\alpha$ -Protonen der Bipyridinium-Einheiten des tetrakationischen Ringes mittels Wasserstoffbrückenbindungen gewährleisten können. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch aufgrund der leichten und preiswerten Verfügbarkeit das Ferrocen als Templat für die Synthese des großen Stoddart-Ringes verwendet.

Die erhaltene  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyls) **80** stimmen mit den Literaturdaten<sup>[119, 120]</sup> überein.

### 5.2.4 Versuche zu Rotaxansynthesen durch Click-Reaktion unter Anwendung des Cyclobis(paraquat-p-phenylens) und des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens)

Zuerst wurde geplant, ein Rotaxan aus dem Einstation-Alkinhalbfaden **71** mit eingebauter Spirodihydropyran-Einheit, kürzerem Azidhalbfaden **74** mit Tritylphenoxystopper und ohne Ausweichstation sowie dem kleineren tetrakationischen Stoddart-Ring **57** via „Click“-Chemie unter Ausnutzung der Threading-Methode zu synthetisieren (Abb. 132). Als Motivation für diese Wahl dienen folgende Faktoren. Zum einen wurde das Cyclobis(paraquat-p-phenylen) **57** laut Literatur<sup>[26, 116, 117, 128, 129]</sup> bereits mehrmals in der Synthese der photoschaltbaren Rotaxanen über Click-Reaktion erfolgreich eingesetzt. Zum anderen konnte dank den sehr hohen Ausbeuten und Effizienz der Click-Reaktion erwartet werden, dass die Rotaxansynthese trotz der ausgeprägt schwachen Komplexierung des kleineren tetrakationischen Cyclophans **57** mit der Spiroacridan-Einheit (s. Kapitel 5.1.3 und 5.1.5) im Alkinhalbfaden gelingt. Die hohen Konzentrationen des kleinen Stoddart-Ringes, die in DMF erreicht werden können, tragen zusätzlich dazu bei. Im Fall der gelungenen Synthese entsteht dann ein Rotaxan, das außer der photoschaltbaren Spirodihydropyran-Einheit eine weitere Triazol-Einheit enthält. Die Letztere stellt ein Aromat mit geringer Elektronendonator-Stärke dar und wird normalerweise nicht als eine attraktive photoinaktive Ausweichstation für den Ring betrachtet<sup>[128]</sup>.



**Abb. 132:** Versuch der Rotaxansynthese über die Click-Reaktion unter Anwendung des Cyclobis(paraquat-p-phenylens) **57** und des kürzeren Azid-Halbfadens **74**

Angeichts der Tatsache, dass eine Ausweichstation eine deutlich schwächere Komplexierung mit dem kleinen tetrakationischen Cyclophan aufweisen soll als die photoaktive Spiroacridan-Station, kann das Triazol unter den hier gegebenen Umständen als eine geeignete zweite Station fungieren. Somit wird eine Grundlage für ein zumindest chemisch schaltbares Rotaxan geschaffen.

Die hier für die regioselektive Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition angewandten Reaktionsbedingungen stammten ursprünglich von der Gruppe um J.F. Stoddart<sup>[128, 129]</sup>, die als Lösungsmittel Dimethylformamid und als Quelle der Kupfer(I)-Ionen das Gemisch von Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und Ascorbinsäure eingesetzt hat. Im Arbeitskreis Abraham<sup>[26, 116, 117]</sup> wurden die Reaktionsbedingungen etwas modifiziert und anstelle der Ascorbinsäure das Natriumascorbat wegen der Säureempfindlichkeit der Acridane genommen. So wurden der Einstation-Alkinhalbfaden **71**, der kürzere Azidhalbfaden **74** und der kleine tetrakationische Stoddart-Ring **57** in einer minimalen Menge des trockenen DMF zusammengefügt, 40 Minuten bei Raumtemperatur zur Bildung eines Pseudorotaxans gerührt und anschließend mit einer wässrigen (um die Löslichkeit der Katalysator-Vorstufen zu garantieren) Suspension von Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und Natriumascorbat versetzt. Daraufhin wurde *in situ* der Kupfer(I)-Katalysator gebildet und die eigentliche Click-Reaktion wurde gestartet (Abb. 132). Nach vier Tage langem Rühren bei Raumtemperatur erfolgte eine für die Rotaxansynthese im AK Abraham übliche<sup>[16, 17, 26, 116, 117]</sup> (s. a. Kapitel 7.8 des Exp. Teils) Aufarbeitung. Dabei hat sich herausgestellt, dass es nicht zu Rotaxanbildung kam. Es konnte lediglich das Nebenprodukt der Rotaxansynthese – der freie Faden **81** in Form eines Acridiniumsalzes – in einer im Vergleich zu den vorangegangenen Arbeiten des Arbeitskreises<sup>[26, 116]</sup> hohen Ausbeute von 74 % isoliert werden. Außerdem wurde der unkomplexierte Stoddart-Ring **57** zurückgewonnen (Abb. 132). Daraus wird ersichtlich, dass der Grund für die misslungene Rotaxansynthese nicht in der Click-Reaktion selbst, sondern in der schon erwähnten schwachen Komplexierung des kleineren

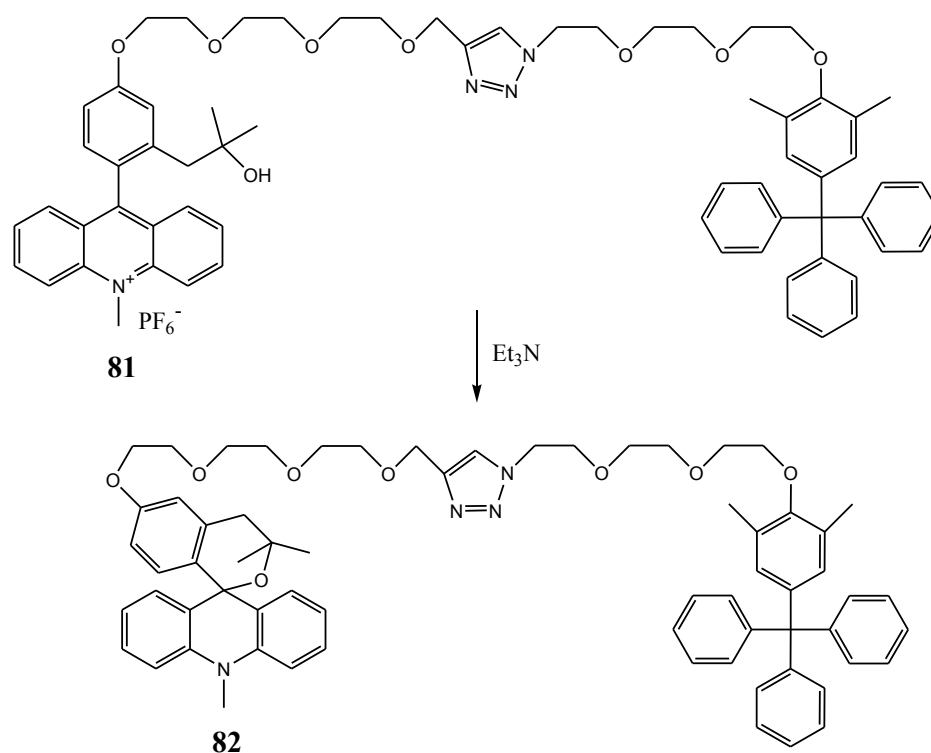
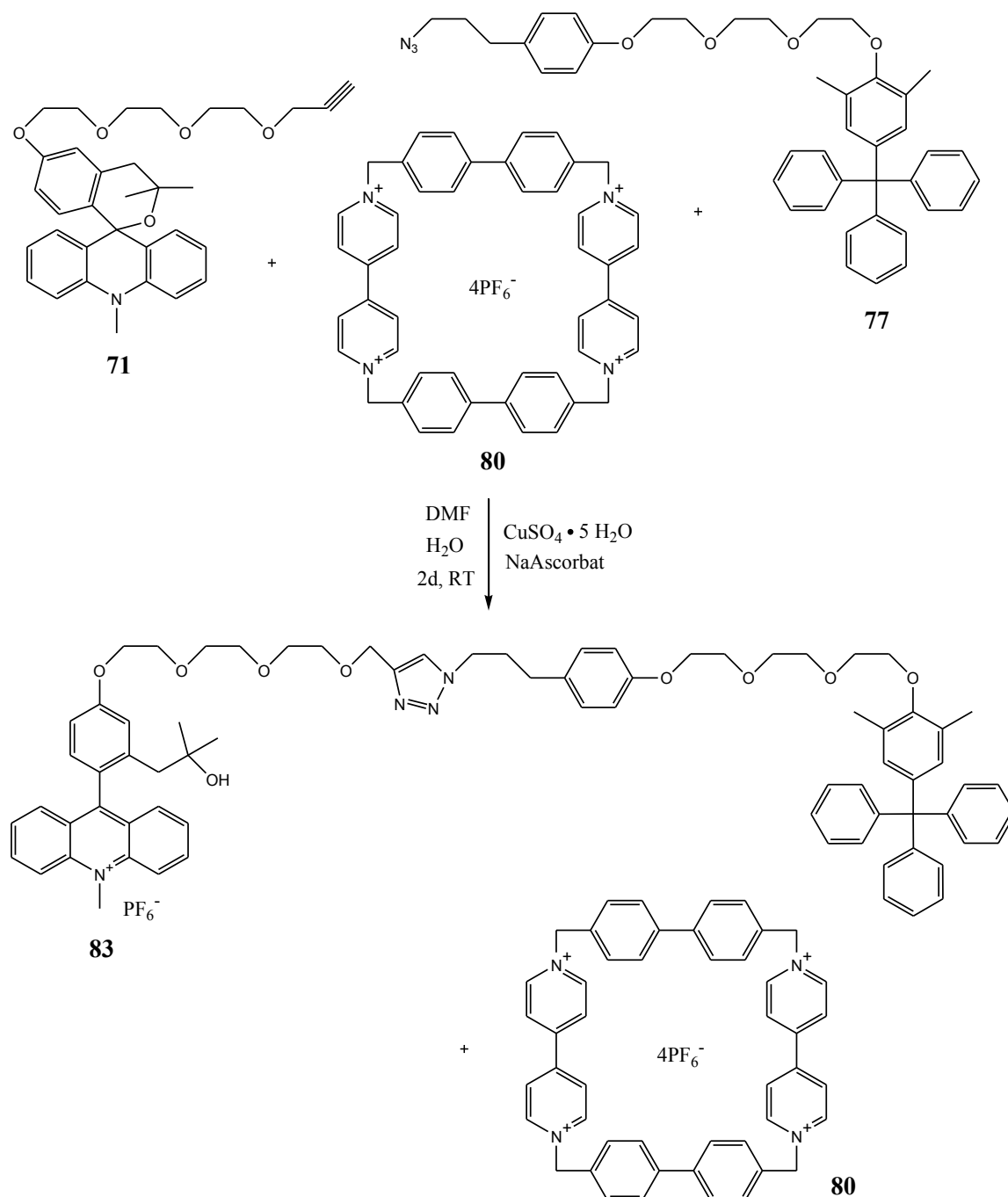


Abb. 133: Überführung des Acridiniumfadens **81** in den Spiroacridanfaden **82**

tetrakationischen Cyclophans mit der Spiroacridan-Einheit liegt. Der dargestellte unkomplexierte Acridiniumfaden **81** wurde dennoch durch die Behandlung mit Triethylamin in den entsprechenden Spiroacridanfaden **82** überführt, um zu sehen, wie gut sich diese Umwandlung hier umsetzen lässt (Abb. 133). Diese Reaktion verlief quantitativ. Die Strukturen der beiden synthetisierten Fäden wurden sowohl durch die ein- und zweidimensionale Kernresonanzspektroskopie als auch durch die hochauflösende Massenspektroskopie belegt.

Bei dem zweiten Versuch, ein photoschaltbares Zweistationenrotaxan via „Click“-Chemie

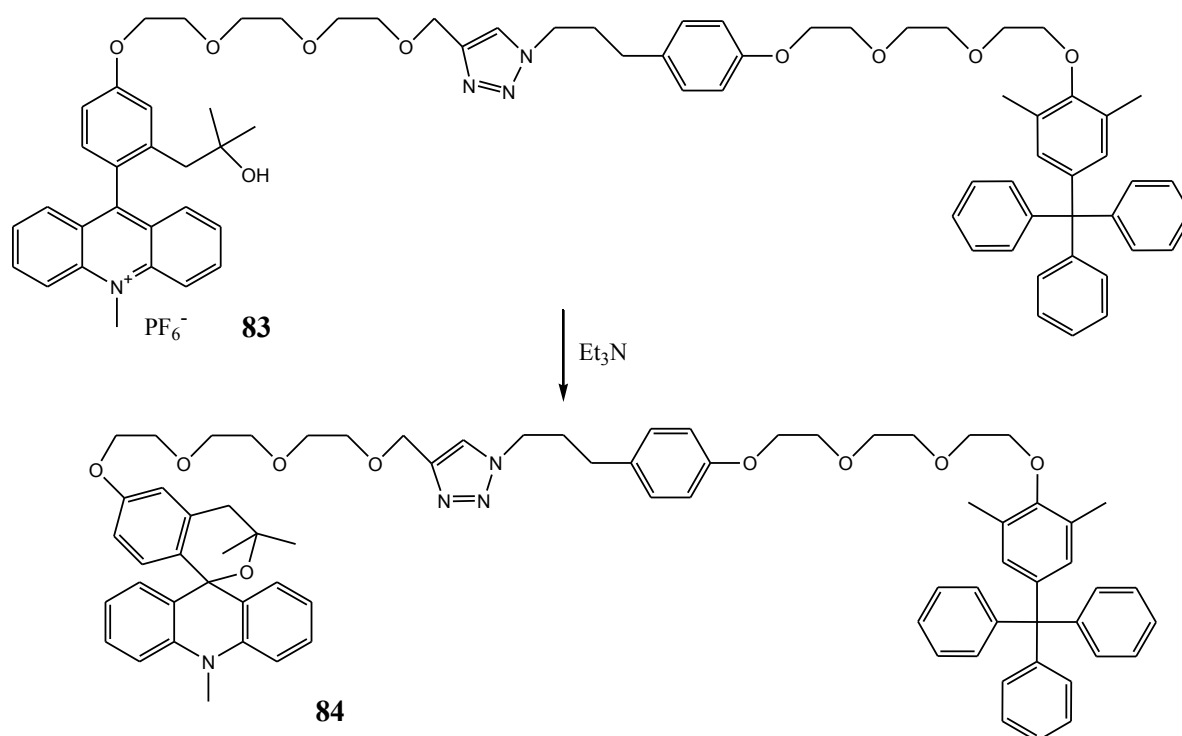


**Abb. 134:** Versuch der Synthese eines Zweistationenrotaxans über die Click-Reaktion unter Anwendung des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens) **80** und des längeren Azid-Halbfadens **77** mit Hydroxyphenylpropylausweichstation



herzustellen, wurden als zwei Fadenhälften derselbe Einstation-Alkinhalbfaden **71** mit eingebauter Spirodihydropyran-Einheit und längerer Azidhalbfaden **77** mit Tritylphenoxystopper und Hydroxyphenylpropylausweichstation gewählt. Als Ringkomponente wurde dabei das Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyl) **80** – "an organic molecular square" – eingesetzt, um durch seine Hohlraumgröße eine eventuell bessere Komplexierung mit der Spiroacridan-Einheit im Rotaxanfaden zu erhalten (Abb. 134). Würde man bei dieser Synthese statt des großen tetrakationischen Stoddart-Ringes **80** den kleinen tetrakationischen Stoddart-Ring **57** nehmen, so würde dann ein Rotaxan entstehen, das über die analogen chemischen und photochemischen Eigenschaften wie das durch Acylierung gewonnene und bereits untersuchte Rotaxan **68** (s. dazu Kapitel 5.1.5 und 5.1.6) verfügt.

Die eigentliche Click-Reaktion wurde auf die gleiche Art und Weise durchgeführt und aufgearbeitet wie es in diesem Kapitel anhand des vorherigen Beispiels schon beschrieben wurde. Es konnte allerdings kein Rotaxan isoliert werden (Abb. 134). Offensichtlich, war der Hohlraum des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyls) **80** zu groß im Vergleich zu der Größe der Spiroacridan-Einheit, so dass der Ring nicht am Faden haften und komplexieren konnte. Der in hoher Ausbeute von 76 % als Nebenprodukt entstandene freie Faden **83** wurde dennoch durch die Triethylaminzugabe aus der Acridiniumsalz-Form in die Spiroacridan-Form überführt (Abb. 135). Diese Umwandlung verlief quantitativ. Die Strukturen der beiden hergestellten Fäden wurden mittels kernmagnetischer Resonanz-Spektren sowie mittels hochauflösender Massenspektren nachgewiesen.



**Abb. 135:** Überführung des Acridiniumfadens **83** in den Spiroacridanfaden **84**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die regiospezifische Kupfer(I)-katalysierte [3+2]-Cycloaddition hervorragend dazu geeignet ist, die beiden Fadenhälften effektiv miteinander zu verknüpfen. Die Versuche, Rotaxane herzustellen, scheiterten allerdings an der schlechten Komplexierung der für diese Reaktionen ausgewählten tetrakationischen Ringe mit dem Spiroacridan-Fragment. Mit einer möglichen besseren Wahl der Ringkomponente kann dieses Problem sicher behoben werden.

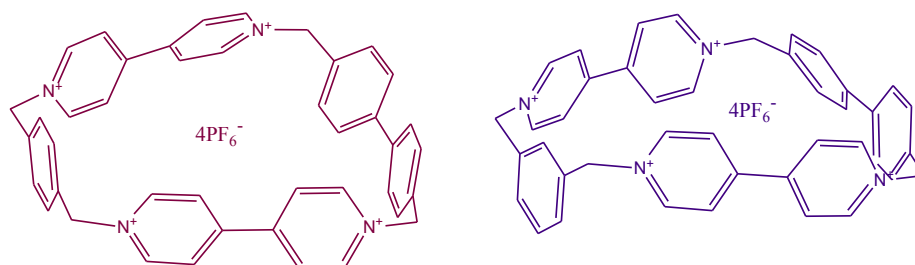
### 5.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der Rotaxanenentwicklung wurden die optimierten neuartigen photoschaltbaren Spiroacridane in erster Linie erfolgreich zu den Ein- und Zweistationen-Achsenmolekülen ausgebaut. Die dazu entworfene Syntheseroute verhalf vor allem, die Ein- und Zweistationen-Spirodihydropyranfäden in guten Ausbeuten herzustellen. Die Versuche, ein Einstationenrotaxan mit dem tetrakationischen Ring Cyclobis(paraquat-p-phenylen) aus dem Einstationen-Spirodihydropyranfaden durch Acylierung mit Adamantoylchlorid zu synthetisieren, gelangen jedoch nicht. Im Gegensatz dazu konnte die Synthese eines Zweistationenrotaxans mit demselben Akzeptorring nach der gleichen Methode aus dem Zweistationen-Spirodihydropyranfaden in einer relativ guten Ausbeute realisiert werden. Das Zweistationenrotaxan wurde zuerst in Form eines Acridiniumsalzes isoliert. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bezüglich seiner Co-Konformation wurde ersichtlich, dass der Makrocyclus sich ausschließlich auf der Hydroxyphenylpropylausweichstation aufhält. Anschließend wurde das Acridiniumrotaxan durch die Zugabe einer Base (DIPEA, TEA) in das photoaktive Spiroacridanrotaxan überführt. Auch seine Co-Konformation wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt. Anders als im Fall der analog aufgebauten photoschaltbaren Zweistationenrotaxane mit integrierten 9-Alkoxy-9-arylacridan-Einheiten<sup>[16]</sup>, befindet sich der Ring nicht auf der photoaktiven Spiroacridanstation. Er pendelt zwischen den photoaktiven und photoinaktiven Erkennungsstationen, hält sich aber hauptsächlich auf der photoinaktiven Ausweichstation auf. Dies ist auf die Anwesenheit der zwei Methylgruppen am Pyranring des Spiroacridans zurückzuführen, die einerseits erst die Unterdrückung der Photohomolyse bei der Ringöffnung ermöglichen, andererseits aber die Wechselwirkung des Spiroacridanfragments mit dem tetrakationischen Cyclophan erschweren. Nach der photochemischen Anregung wurde der Spiroacridanring innerhalb des Rotaxans unter Bildung der korrespondierenden zwitterionischen Acridiniumstation geöffnet. Gemäß MM2-Berechnungen befindet sich der Makrocyclus bevorzugt auf dem gebildeten Zwitterion wegen der Anziehung zwischen dem negativ geladenen Alkoxid-Seitenarm und dem tetrakationischen Stoddart-Ring. Somit kann angenommen werden, dass der Shuttle-Prozess des Spiroacridanrotaxans nach der Bestrahlung angehalten wird und erst nach thermischer Relaxation fortgesetzt. Die chemische Schaltbarkeit des Zweistationenrotaxans ist ebenfalls vorhanden und kann durch die abwechselnde Zugabe einer Säure und einer Base realisiert werden. Sie ist durch die unterschiedliche Besetzung der Erkennungsstationen des Rotaxans im Acridan- und Acridinium-Zustand durch den Ring charakterisiert. Wie es bereits beschrieben wurde, befindet sich der Makrocyclus in der Acridiniumsalz-Form des Rotaxans ausschließlich auf der Ausweichstation, während in der Spiroacridan-Form der Akzeptorring zwischen den zwei Stationen shuttelt, hält sich aber vorwiegend auf der photoinaktiven Ausweichstation auf.

Unter anderem wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Rotaxansynthese durch Click-Reaktion zu verwirklichen. Zu diesem Zweck wurden ein Spirodihydropyranhalbfaden mit terminaler Alkylgruppe, zwei Azidhalbfäden mit Tritylphenoxystopper (mit und ohne Ausweichstation) sowie der große Stoddart-Ring Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) erfolgreich hergestellt. Und obwohl die Click-Reaktion selbst sehr gut funktionierte und die freien molekularen Fäden in hohen Ausbeuten lieferte, schlugen jedoch die eigentlichen Versuche, die schaltbaren Zweistationenrotaxane zu gewinnen, beide fehl. Dies ist der schlechten Komplexierung der für die Rotaxansynthese gewählten Ringkomponenten – Cyclobis(paraquat-p-phenylen) und Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) – mit dem Spiroacridanfragment zuzuschreiben.

## 6 Ausblick

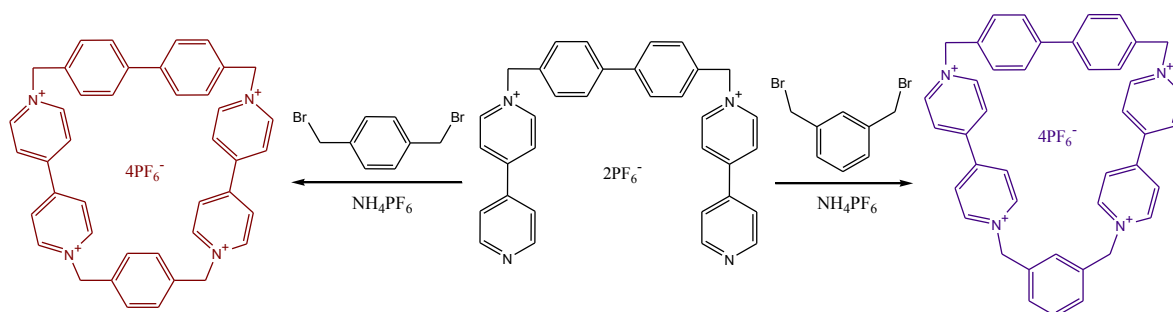
Wie in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelt werden konnte, sind weder Cyclobis(paraquat-p-phenylen) **57** noch Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) **80** optimal für die Komplexierung der photoschaltbaren dimethylsubstituierten Spiroacridan-Einheit. Während bei dem ersten der angespannte Hohlraum eindeutig zu klein ist, um das Spirodihydropyran-Fragment hindurch lassen zu können, ist bei dem zweiten der Hohlraum offensichtlich so groß, dass der Ring einfach nicht an dem Spirodihydropyran-Fragment haften kann. Daher sind weitere Untersuchungen nötig, um einen geeigneteren Makromonocyclus zu finden und somit die Effizienz der Komplexierung zu erhöhen. Der neue Makrocyclus sollte dabei, genauso wie vorher, zwei Bipyridinium-Einheiten enthalten, die eine Wechselwirkung mit dem elektronenreichen Spiroacridan-Fragment gewährleisten werden. Es kann auch ein unsymmetrisches tetrakationisches Cyclophan sein, wie es in der Literatur anhand einiger Beispiele gezeigt wurde<sup>[99, 135, 136]</sup>. Eine aussichtsreiche Variante stellen zwei unsymmetrische Paraquatringe dar (Abb. 136).



**Abb. 136:** Zwei aussichtsreiche unsymmetrische tetrakationische Makrocyclen  
(Dargestellte Strukturen sind Ergebnisse von MM2-Simulationen)

Ihre Hohlraumgrößen und sterische Energien, wie es aus den Ergebnissen der MM2-Simulationen hervorgeht, liegen genau in der Mitte zwischen den für die beiden Stoddart-Ringe berechneten Werten und unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. So betragen die berechneten Abstände 6.5-10.2 Å x 10.5 Å für den engeren Makrocyclus mit *meta*-Phenylenebaustein und 7.0-10.3 Å x 10.6 Å für den etwas breiteren Makrocyclus mit *para*-Phenylenebaustein.

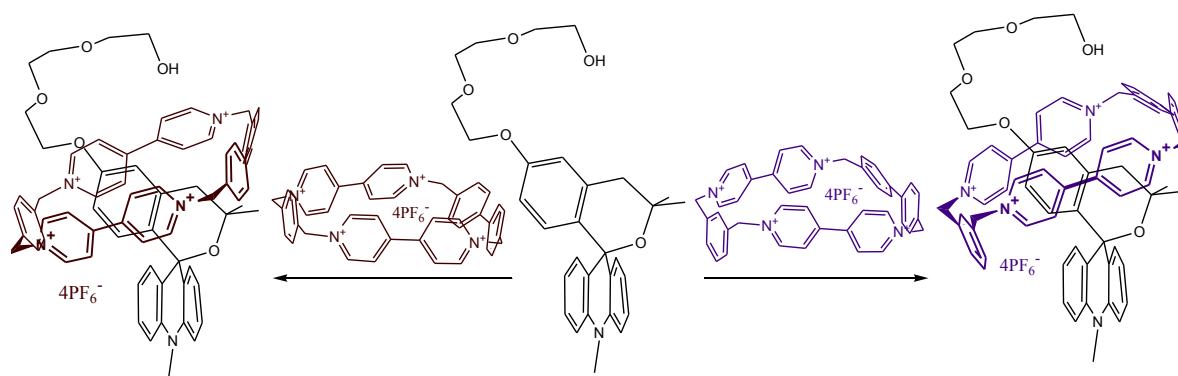
Die Synthesen der beiden unsymmetrischen tetrakationischen Makrocyclen sollten ausgehend von dem bereits in dem Kapitel 5.2.3 hergestellten Baustein **79** unter Anwendung beispielsweise des



**Abb. 137:** Synthesen der unsymmetrischen tetrakationischen Cyclophane mit zwei Bipyridinium-Einheiten

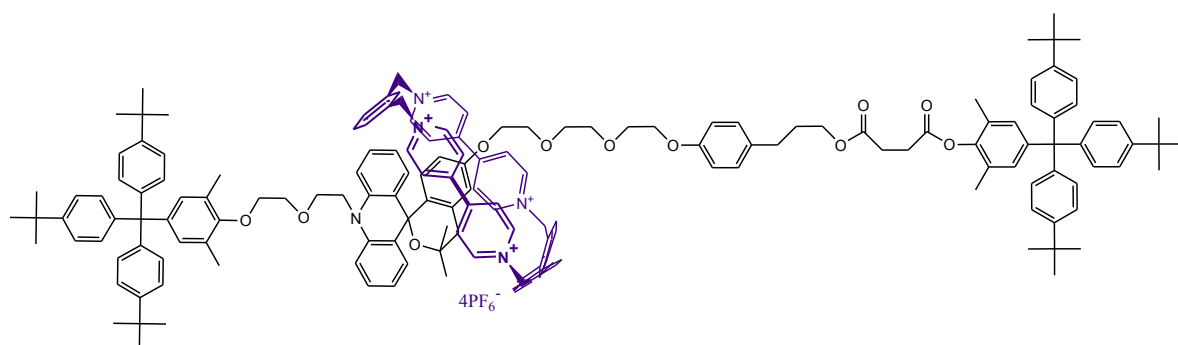
gleichen Templates wie bei der Synthese des Cyclobis(paraquat-p-phenylens)<sup>[115]</sup> realisierbar sein (Abb. 137). Zum Schließen der Lücke werden dabei zwei unterschiedliche Bis(brommethyl)arene eingesetzt: der 1,3-Bis(brommethyl)benzen für die Herstellung des engeren Makrocyclus und der 1,4-Bis(brommethyl)benzen für die Herstellung des etwas breiteren Makrocyclus.

Anschließend wäre es sinnvoll, die neuen unsymmetrischen Cyclophane hinsichtlich ihrer Komplexierung mit dem im Kapitel 5.1.1 bereits beschriebenen Einstation-Spirodi-hydropyranfaden **49** zu untersuchen (Abb. 138) und Komplexbildungskonstanten der Pseudorotaxane mittels UV/Vis- oder <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Ist eine der Konstanten groß genug, so wird der entsprechende Makrocyclus weiter für die Rotaxansynthese verwendet.



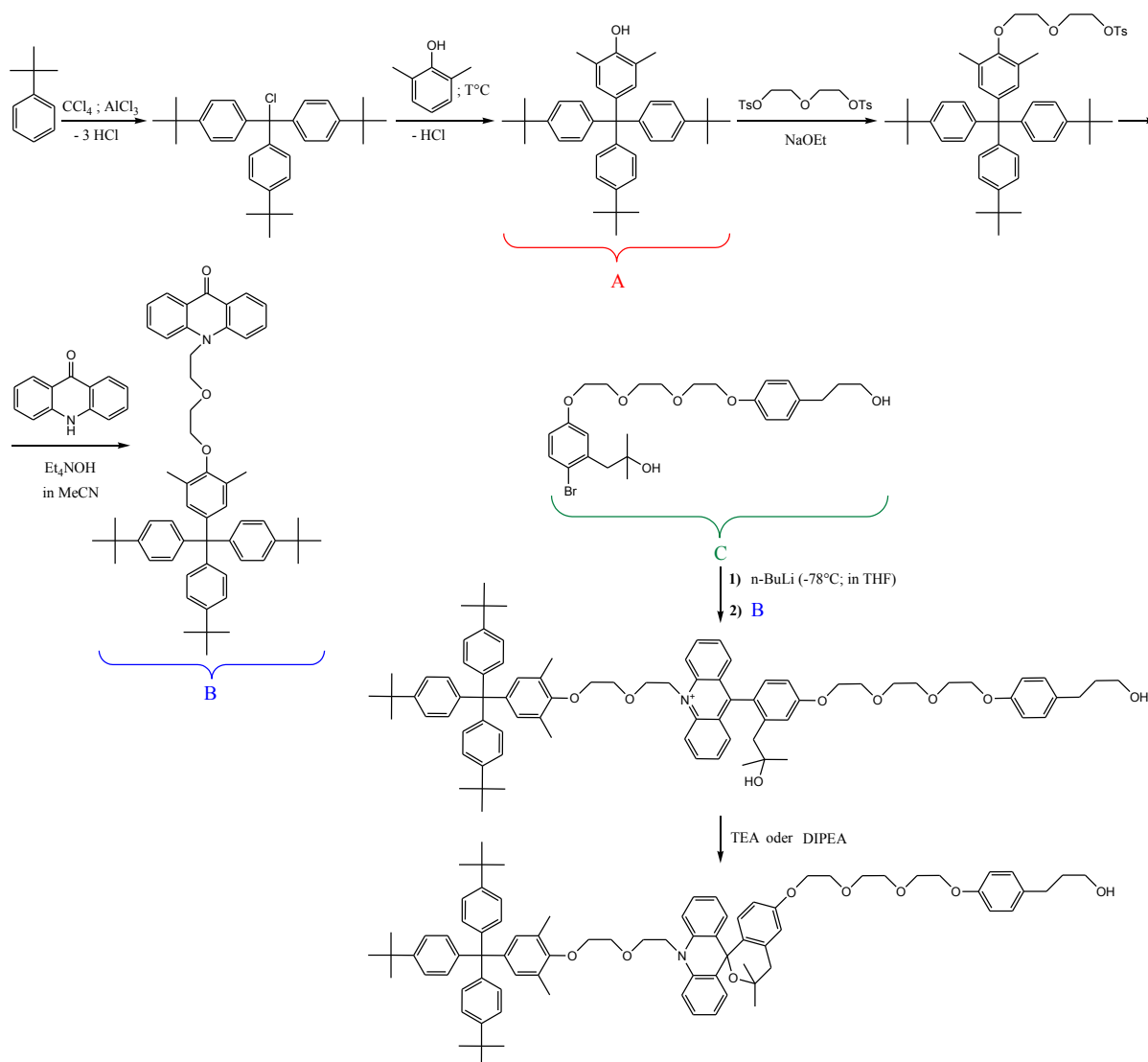
**Abb. 138:** Bildung der Pseudorotaxane aus dem Spirodi-hydropyranfaden und den neuen unsymmetrischen Paraquatringen

Hierbei ist zu beachten, dass die Vergrößerung des tetrakationischen Akzeptorrings im Vergleich zu dem im AK Abraham vorher ständig eingesetzten<sup>[6, 16, 17, 18, 26, 27, 116, 117]</sup> Cyclobis(paraquat-p-phenylen) eine unvermeidbare Vergrößerung der beiden Stopper nach sich zieht. Das heißt, dass weder Spiroacridan-Fragment bzw. das korrespondierende Acridiniumsalz auf der einen Seite des molekularen Fadens, noch der unsubstituierte Tritylstopper auf der anderen Seite des Fadens groß genug sind, um ein Abfädeln des Ringes zu verhindern. Dieses Problem lässt sich durch die Anwendung eines Tritylphenoxystopper beheben, der an seinen Phenyleinheiten sperrige *tert*-Butylgruppen trägt und somit voluminös genug ist, um den aufgefädelten Ring zu fixieren. Ein Vorschlag für ein ausgebautes Zweistationenrotaxan mit vergrößerten Stoppern und einem unsymmetrischen Makrocyclus ist in der Abbildung 139 dargestellt.



**Abb. 139:** Ein aussichtsreiches Zweistationenrotaxan mit eingebauter Spiroacridan-Einheit, vergrößerten Stoppern und einem unsymmetrischen tetrakationischen Cyclophan

Die benötigten Bauelemente für den oben dargestellten Rotaxan lassen sich wie folgt nach den größtenteils erprobten Syntheserouten gewinnen (Abb. 140). Angefangen wird es mit der Friedel-Crafts-Alkylierung am *tert*-Butylbenzol in der ersten Stufe, gefolgt von einer weiteren elektrophilen Substitution in der zweiten Stufe. Der daraus resultierende sperrige Tritylphenolstopper **A** kann dann weiter mit Diethylen glykolbistosylat in Anwesenheit vom Natriumethanolat als Base alkyliert werden. Das erhaltene Monotosylat soll in der vierten Stufe mit Acridin-9(10*H*)-on zum Baustein **B** umgesetzt werden. Erst diese Reaktion kann einige Schwierigkeiten bereiten, die aber in der Literatur anhand anderer Beispiele<sup>[24, 28, 137]</sup> erfolgreich bewältigt wurden. So benutzte z. B. Orda-Zgadaj<sup>[24]</sup> das Tetraethylammoniumhydroxid als Base und Acetonitril als Lösungsmittel für eine ähnliche Umsetzung, während in der anderen arbeitskreiseigenen Publikation<sup>[28]</sup> mit Natriumhydrid in DMF gearbeitet wurde. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, die N-Alkylierung des Acridons mittels Phasentransferkatalyse in Butan-2-on mit Natriumhydroxid als Base und Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator durchzuführen<sup>[137]</sup>.

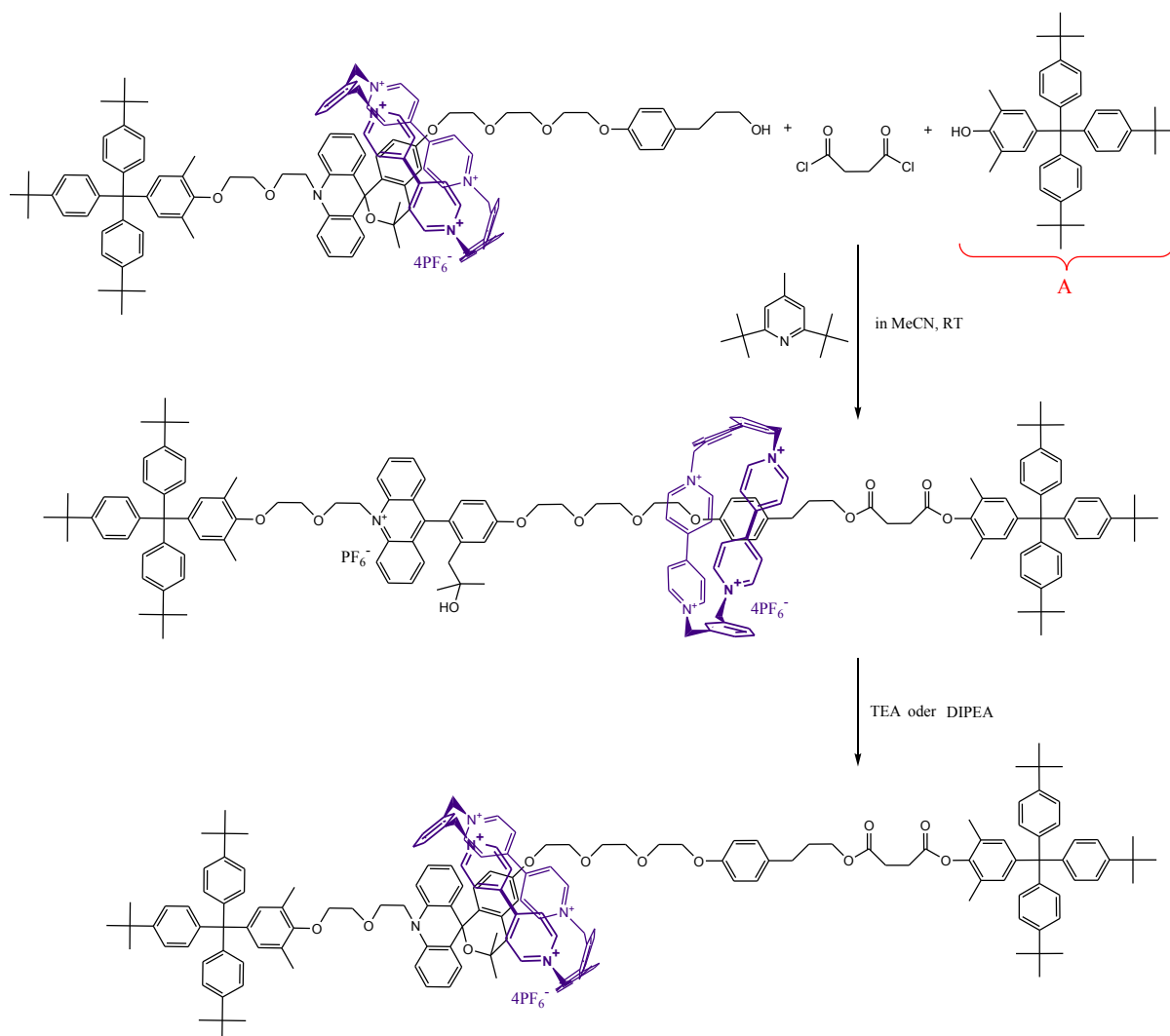


**Abb. 140:** Eine erfolgversprechende Syntheseroute zur Herstellung des gestoppten Zweistationen-Spirodihiropyranfadens

Danach sollte das schon vorhandene Fadenstück **C** (s. dazu Kapitel 5.1.4) mit *n*-Butyllithium und N-alkyliertem Acridon **B** in der metallorganischen Synthese zum gestoppten Zweistationen-Faden

umgesetzt werden, der allerdings zuerst in Acridiniumsalzform gewonnen wird und anschließend durch die Basenzugabe (TEA oder DIPEA) in die Acridanform überführt werden kann (Abb. 140).

Der hergestellte Faden sollte dann weiter im Rahmen der Rotaxansynthese nach „Threading“-Methode zunächst ein Pseudorotaxan mit einem unsymmetrischen Ring *in situ* bilden, das darauffolgend mittels Acylierung mit Succinyldichlorid in Anwesenheit der Base 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin mit dem Tritylphenolstopper **A** verknüpft wird (Abb. 141). Das photochemisch aktive Rotaxan kann daraufhin nach der Behandlung des entstandenen Acridiniumrotaxans mit TEA oder DIPEA erzeugt werden (Abb. 141).



**Abb. 141:** Eine mögliche Synthese des Zweistationenrotaxans mit eingebauter Spiroacridan-Einheit, vergrößerten Stoppnern und einem unsymmetrischen tetrakationischen Cyclophan

Im Fall der gelungenen Rotaxansynthese ist es zweckmäßig, basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, die chemischen und photochemischen Eigenschaften des neuen Supramoleküls zu untersuchen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

**Allgemeines:** Alle feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argonatmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

**Schutzgastechnik:** Als Schutzgas diente Argon mit der Reinheit 4.8 von der Firma Messer-Griesheim. Die verwendete Reaktionsapparaturen wurden vorher mit einem Heißluftföhn im Vakuum (mittels einer Vakuumpumpe *Vakuubrand*, ca. 18 mbar, erzeugt) ausgeheizt und unter Argon abgekühlt.

**Lösungsmittel:** Für die Synthesen und präparative Bestrahlungen wurden sowohl HPLC-reine Lösungsmittel (z. B. Acetonitril, Methanol, Ethanol, Trifluoroethanol, Isopropanol) der Firma *Aldrich*, als auch nach gängigen Vorschriften<sup>[138]</sup> getrocknete Lösungsmittel verwendet:

- ✚ Diethylether wurde durch Stehen über KOH vorgetrocknet, bis zu Blaufärbung über Natrium/Benzophenon in einer Umlaufdestillationsapparatur erhitzt und unter Argon destilliert.
- ✚ Tetrahydrofuran wurde durch Stehen über KOH vorgetrocknet, in einer Umlaufdestillationsapparatur über Natrium mit Benzophenon als Indikator bis zur Blaufärbung erhitzt und anschließend unter Argon destilliert.
- ✚ Toluol wird in einer Umlaufdestillationsapparatur über Natrium destilliert.
- ✚ Dichlormethan wurde mehrere Stunden über CaH<sub>2</sub> in einer Umlaufdestillationsapparatur erhitzt und unter Argon destilliert.
- ✚ n-Propanol wurde 1 Tag über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufbewahrt, anschließend abfiltriert und destilliert.
- ✚ Acetonitril wurde mehrere Stunden über CaH<sub>2</sub> in einer Umlaufdestillationsapparatur erhitzt und unter Argon destilliert.
- ✚ Methanol wurde über Magnesium in einer Umlaufdestillationsapparatur erhitzt und unter Argon destilliert.
- ✚ Aceton wurde über Phosphorpentoxid in einer Umlaufdestillationsapparatur 2 Stunden erhitzt, unter Argon abdestilliert und in einer Argonatmosphäre aufbewahrt.

Absolutes Dimethylformamid wurde von der Firma *Aldrich* gekauft.

**Verwendete Reagenzien:** Chemikalien wurden im Handel von den Firmen *Acros*, *Aldrich*, *Fluka*, *Lancaster* und *Merck* erworben und, falls nichts anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet.

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Es wurden Fertigplatten Aluminiumoxid-60-neutral sowie Kieselgel-60-Aluminiumplatten mit UV-Fluoreszenzindikator F<sub>254</sub> der Firma *Merck* verwendet. Der präparativen Dünnschichtchromatographie dienten Glasplatten (20 x 20 cm) mit 2 mm starken Kieselgel-60-Beschichtung F<sub>254</sub> des gleichen Herstellers.

Die Visualisierung erfolgte anhand UV-Licht (254 nm; 366 nm), Iodkammer und Anfärbereagenzien<sup>[138]</sup> wie ethanolische Ninhydrinlösung und Cerammoniumnitrat-Reagens.

**Säulenchromatographie:** Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie bei Normaldruck wurde Kieselgel 60 der Korngröße 0.063-0.200 mm (70-230 Mesh ASTM), für Flashchromatographie Kieselgel 60 der Korngröße 0.04-0.063 mm (230-400 Mesh ASTM) sowie Aluminiumoxid (90 standardisiert) der Firma *Merck* verwendet. Die eingesetzten Eluenten wurden vom Gebrauch destilliert.

**HPLC:** Für analytische Messungen diente eine *Shimadzu*-HPLC-Anlage mit 2 Pumpen *Shimadzu SPD-6A* und einem UV-Detektor mit Diodenarray *M10-A* ebenfalls der Firma *Shimadzu*. Alle Messungen wurden mit der RPC-Säule (Reserved Phase Chromatographie Säule, Abmessungen: 4.6 mm x 250 mm (Innendurchmesser x Länge) als stationäre Phase, einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (10:1) als mobile Phase und dem Fluss 1 ml/min durchgeführt. Die HPLC-Lösungsmittel wurden kommerziell erworben.

**Schmelzpunkte (Smp.):** Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden an einem *Boetius*-Mikroheiztisch der Firma *Rapido* (Messbereich bis 350°C) gemessen. Die Werte sind in Grad Celsius angegeben.

**Elementaranalyse (CHN):** Die Elementaranalysen wurden mit einem *Leco CHNS-932*-Analysator durchgeführt (Labor für Elementaranalysen des Institutes der Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin). Halogene wurden nasschemisch bestimmt. Die Werte sind entsprechend in Masseprozent (%) angegeben.

**UV-Vis spektroskopische Untersuchungen, Bestimmung der Extinktionskoeffizienten:** Für die Aufnahme der UV-Vis-Spektren, die Ermittlung von Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  sowie die Verfolgung stationäre Photolysen diente ein UV 2101 PC- bzw. UV 2501 PC-Spektrometer der Firma *Shimadzu*. Die Vergleichsküvette (der Firma *Hellma*) wurde mit dem jeweiligen für die gegebene Messung benötigten Lösungsmittel befüllt.

Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  erfolgte unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes anhand der Aufnahme von UV-Vis-Spektren je Konzentrationsreihe der drei verschiedenen Einwaagen des Substrates, um zufällige Verdünnungs- und Einwaagefehler auszuschließen. Die Extinktionswerte der Lösungen lagen dabei zwischen 0.8 und 1.5. Die  $\epsilon$ -Werte sind in der literaturüblichen Dimension ( $\text{Liter mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) und nicht in den SI-Einheiten angegeben.

**Bestrahlungen im analytischen Maßstab** (Hochverdünnte Lösungen mit der Konzentration ca.  $10^{-5}$  mol/l) wurden in einem Küvettenbestrahlungsstand mit einer Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe HBO 200 von *VEB NARVA Berliner Glühlampenwerk* sowie mit einer Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe HBO 500 w/2 L1 der Firma *Osram* durchgeführt. Zur Aussonderung des erforderlichen Wellenlängenbereiches wurde ein farbiger Kantenfilter UG 11 ( $\lambda > 300$  nm) der Firma *Oriel* eingesetzt.

**Bestrahlungen im präparativen Maßstab** (Lösungen mit der Konzentration ca.  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mol/l) wurden an einem *Rayonet* Photoreaktor RPR 100, versehen mit einer RMA-500 *Rayonet Merry-Go-Round* (Karussell-Anlage) durchgeführt. Die Lösungen befanden sich in präparativen Quarzküvetten der Karussell-Anlage (Gesamtkapazität ca. 280 ml). Als Strahlungsquelle dienten je zwölf



Leuchtstoffröhren der *Southern New England Ultraviolet Company* (SO. NE. UV. CO) RPR-2540, RPR-3000, RPR-3500 und RPR-4190 mit  $\lambda_{\max}$  von 254, 300, 350 und 419 nm entsprechend (Tabelle 4).

**Tabelle 4:**

Strahlungsquelle	$\lambda_{\max}$ der emittierten Strahlung (nm)	Halbwertsbreite (nm)
RPR-2540	254	ca. $\pm 5$
RPR-3000	300	ca. $\pm 20$
RPR-3500	350	ca. $\pm 25$
RPR-4190	419	ca. $\pm 15$

Die Abläufe der Photoreaktionen wurden mittels der UV-Vis-Spektroskopie durch regelmäßige Probenabnahme und deren entsprechender Verdünnung verfolgt.

**Blitzlichtphotolysen** (Kurzzeitphotolysen, Flashphotolyse) wurden vom Herrn Alfred Jacobi (Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena) mit der in der Literaturstelle<sup>[139]</sup> beschriebenen Apparatur durchgeführt.

**Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen:** Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte mit einem Fluorimeter der Firma *Perkin Elmer* LS 50B. Dabei wurde in eine Probe, die sich in einer aus dem Suprasilquarzglas bestehenden Fluoreszenzküvette der Firma *Hellma* befand, fortlaufend monochromatisches Licht in die Absorptionsbande der Substanz eingestrahlt. Der emittierende Stoff diente dabei als Strahlungsquelle. Seine Emission wurde durch den variablen Emissionsmonochromator spektral zerlegt und die relative Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts als Funktion der Wellenlänge registriert.

**Kernresonanzspektroskopie (NMR):** Zur Charakterisierung der Substanzen wurden NMR-Spektren an den Geräten *DPX 300* bzw. *AMX 300*, *Bruker Advance 400* und *AMX 600* der Firma *Bruker* erstellt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden überwiegend bei 400.13 MHz und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 100.6 MHz gemessen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Als interner Standard für die Protonenresonanz dienten Tetramethylsilan (TMS), dessen chemische Verschiebung den Nullpunkt der  $\delta$ -Skala bildet, sowie die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel wie Chloroform [D] ( $\delta = 7.26$  ppm),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = 4.79$  ppm), Methanol [ $\text{D}_4$ ] ( $\delta = 3.31$  ppm), Acetonitril [ $\text{D}_3$ ] ( $\delta = 1.94$  ppm), DMSO [ $\text{D}_6$ ] ( $\delta = 2.50$  ppm) und Aceton [ $\text{D}_6$ ] ( $\delta = 2.05$  ppm). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden anhand der entsprechenden Lösungsmittel kalibriert: Chloroform [D] ( $\delta = 77.2$  ppm), Methanol [ $\text{D}_4$ ] ( $\delta = 49.0$  ppm), Acetonitril [ $\text{D}_3$ ] ( $\delta = 1.3$  ppm und 118.3 ppm), DMSO [ $\text{D}_6$ ] ( $\delta = 39.5$  ppm) und Aceton [ $\text{D}_6$ ] ( $\delta = 29.85$  ppm und 206.3 ppm). Die Angabe der chemischen Verschiebungen  $\delta$  erfolgt in ppm, die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hz angegeben. Die Zuordnung der NMR-Spektren geschah unter Verwendung von 2D-Experimenten ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -ROESY) sowie mit Hilfe der Programme *ACD CNMR* und *ACD HNMR* der Advanced Chemistry Development Inc. Version 2.51. Die Interpretation der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale basierte häufig auch auf den zugehörigen APT- oder DEPT-Spektren.

Für die Beschreibung Feinstruktur der jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s - Singulett, d - Dublett, t - Triplett, q - Quartett (Quadruplett), p - Quintett (Quintuplett), sxt - Sextett, sep - Septett, m - Multipllett, dd - Doppeldublett, ddd -

Dreifachdoublett, dt - doppeltes Triplett, td - dreifaches Doublett, "t" - "Pseudotriplett", br - breit, br s - breites Singulett, br d - breites Doublett. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

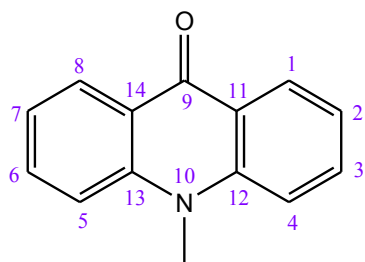
**Massenspektroskopie (MS):** Die hochaufgelösten Elektronenstoßionisation-Massenspektren (EI-HRMS) wurden mit einem Gerät der Firma *Varian* (MAT 711) bei 70 eV aufgenommen. Doch für die Aufnahme der meisten Massenspektren wurden schonendere Ionisierungstechniken wie Elektrospray-Ionisation (ESI) und Nanospray-Ionisation (NSI) angewendet. Die hochaufgelösten ESI-Massenspektren (ESI-HRMS) und NSI-Massenspektren (NSI-HRMS) wurden an einem *Finnigan LTQ FT*-Massenspektrometer, Thermo Elektron (HU-Berlin) gemessen.

**Röntgenkristallstrukturanalyse:** Die Kristallstrukturermittlung erfolgte an einem *IPDS*- (Imaging Plate Diffraction Systems) bzw. *STADI-4*-Diffraktometer der Firma *STOE & Cie* unter Verwendung Graphit-monochromatisierter Strahlung der Mo-K $\alpha$ -Linie ( $\lambda$  = 71 pm). Die zugehörigen kristallographischen Daten finden sich im Anhang.

**Der kleine tetrakationische Ring 57** (Cyclobis(N,N'-paraquat-p-phenylen), (der sogenannte kleine Stoddart-Ring) wurde innerhalb des AK Abraham von Frau Chem.-Ing. Sabine Jakob nach der Vorschrift von Anelli et al.<sup>[115]</sup> (Methode B) hergestellt.

## 7.2 Synthesen der photoschaltbaren Spiroacridane und deren Vorstufen

### 10-Methylacridin-9(10H)-on (15)



Die irreguläre Nummerierung des 10-Methylacridin-9-ones, die analog zum Anthracen verläuft, stellt eine Ausnahme von den IUPAC-Regeln dar. Sie wurde von dem Acridin-Entdecker Graebe (1893) eingeführt und vom Stelzner (1921) erweitert (s. a. Kapitel 3 und Literaturquelle<sup>[40]</sup>).

Es wurden 10 g (51.22 mmol, 1 eq) Acridin-9(10H)-on unter Argonatmosphäre in 270 ml trockenem THF gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise (innerhalb von 30 min) mit 38.5 ml (61.60 mmol, 1.2 eq) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch änderte daraufhin seine Farbe von dunkelgrün (eine Suspension) zu dunkelrot (klare Lösung). Die Mischung wurde noch 15 min nachgerührt und dann ebenfalls tropfenweise mit 12.75 ml (204.80 mmol, 4 eq) Methyljodid versetzt. Es wurde bei Raumtemperatur weitere 40 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die zurückgebliebene braune halbfeste Masse wurde mit 200 ml Wasser gequenchet, abfiltriert, dreimal mit je 70 ml Wasser und 30 ml kaltem Methanol gewaschen. Das Umkristallisieren aus ca. 160 ml THF lieferte 7.82 g (37.39 mmol) 10-Methylacridin-9(10H)-on als leuchtend gelbe, feine Kristalle. Das entspricht einer Ausbeute von 73 %. (DC: SiO<sub>2</sub>, BuOH/HOAc/H<sub>2</sub>O 5:1:2, R<sub>f</sub> = 0.86).

**HPLC:** R<sub>t</sub> = 4.1 min

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.77 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.22 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, CH, H-2,7), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2H, CH, H-4,5), 7.58-7.73 (m, 2H, CH, H-3,6), 8.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2H, CH, H-1,8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 33.4 (N-CH<sub>3</sub>), 114.6 (CH, C-4,5), 121.1 (CH, C-2,7), 122.3 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 127.5 (CH, C-1,8), 133.6 (CH, C-3,6), 142.3 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 177.9 (C<sub>q</sub>, C-9).

#### Elementaranalyse:

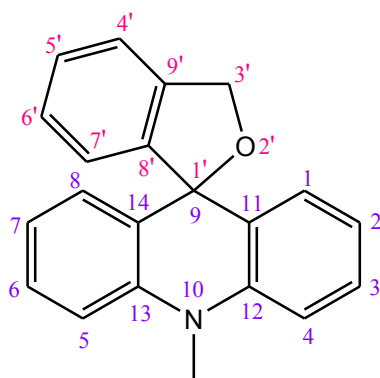
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO (209.24 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 80.36 H: 5.30 N: 6.69

gef.: C: 80.27 H: 5.51 N: 6.65

**Schmelzpunkt:** 204-206 °C

#### UV-Vis-Spektroskopie:

λ<sub>max</sub> (Acetonitril) = 213.50, 253.50, 292.00, 305.00, 380.50, 398.00 nm

**10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] (1a)**

4 g (21.4 mmol, 1 eq.) 2-Brombenzylalkohol, gelöst in 50 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^{\circ}\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 26.8 ml (42.88 mmol, 2 eq.) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 30 min zugespritzt. Die entstandene gelbe Suspension wurde noch 40 min weiter gerührt und anschließend mit 4.48 g (21.4 mmol, 1 eq.) 10-Methylacridin-9(10*H*)-on, gelöst in 150 ml trockenem THF, tropfenweise versetzt. Nach einer Stunde wurde das Kältebad entfernt und die orange gewordene Lösung 24 Stunden lang weiter gerührt. 3 ml Wasser wurden zugegeben, der Niederschlag (LiOH) abfiltriert, mit THF ausgewaschen und entsorgt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , BuOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  5:1:2,  $R_f = 0.28$ ). Für eine ausreichende Trennung musste das Säulen mehrmals wiederholt werden, obwohl der angegebene Eluent die beste Lösung darstellt. Die Fraktionen des Produkts wurden gesammelt, eingengt bis zur Trockne, in Chloroform aufgenommen und von den Silicagelresten abfiltriert. Das Filtrat wurde tropfenweise mit Triethylamin unter Rühren versetzt, bis ein Farbumschlag auftrat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , reines Diethylether + 1 % Triethylamin,  $R_f = 0.83$ ). Alternative:  $\text{SiO}_2$ , Cy/Aceton (4:1) + 1 % Triethylamin,  $R_f = 0.49$ ). Es wurden 3.3 g (11.0 mmol, 51 %) eines gelben Feststoffes isoliert.

**HPLC:**  $R_t = 4.6$  min

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.62 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 5.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 6.88-6.95 (m, 2H, CH, H-3,6), 7.03 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, CH, H-4,5), 7.11-7.17 (m, 3H, CH, H-1,8,7'), 7.28-7.42 (m, 5H, CH, H-2,7,4',5',6').

(400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 3.56 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 6.88-6.94 (m, 2H, CH, H-3,6), 6.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 7.14 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, CH, H-4,5), 7.17-7.23 (m, 3H, CH, H-1,8,6'), 7.29-7.40 (m, 4H, CH, H-2,7,4',5').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 33.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 71.5 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 86.8 (spiro C, C-9/1'), 112.7 (CH, C-1,8), 120.2 (CH, C-3,6), 120.8 (CH, C-4'), 124.3 (CH, C-7'), 125.5 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 127.7 (CH, C-4,5), 127.9 (CH, C-6'), 128.0 (CH, C-5'), 128.6 (CH, C-2,7), 140.0 ( $\text{C}_q$ , C-8'), 140.6 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 143.3 ( $\text{C}_q$ , C-12,13).

(100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 33.9 (N- $\text{CH}_3$ ), 73.2 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 87.0 (spiro C, C-9/1'), 113.8 (CH, C-1,8), 121.1 (CH, C-3,6), 122.1 (CH, C-4'), 123.6 (CH, C-7'), 127.7 (CH, C-4,5), 127.8 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.9 (CH, C-6'), 129.0 (CH, C-5'), 129.4 (CH, C-2,7), 138.9 ( $\text{C}_q$ , C-8'), 140.8 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 146.5 ( $\text{C}_q$ , C-12,13).

**Massenspektroskopie:**

HRP +EI (70 eV, 50-80 °C) m/z :  $[M-H]^{+}$  ber. für  $C_{21}H_{16}NO$ : 298.12264 gef.: 298.12472;  $[M]^{+}$  ber. für  $C_{21}H_{17}NO$ : 299.13101 gef.: 299.13102

HRP +EI (70 eV, 95-105 °C) m/z :  $[M-H]^{+}$  ber. für  $C_{21}H_{16}NO$ : 298.12264 gef.: 298.12322;  $[M]^{+}$  ber. für  $C_{21}H_{17}NO$ : 299.13101 gef.: 299.13013

FTMS +c NSI m/z :  $[M+H]^{+}$  ber. für  $C_{21}H_{18}NO$ : 300.1383 gef.: 300.1382

**Elementaranalyse:**

$C_{21}H_{17}NO$  (299.37 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 84.25 H: 5.72 N: 4.68  
gef.: C: 84.03 H: 6.11 N: 4.51

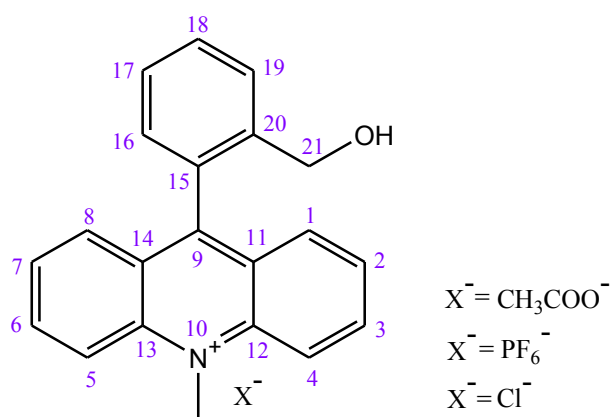
**Schmelzpunkt:** 161-162 °C

**UV-Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\max}$  (Acetonitril) = 287.00, 310.00-337.00 nm  $\epsilon_{287}$  (Acetonitril) = 14 203

$\lambda_{\max}$  (Methanol) = 286.00, 319.00 nm

$\lambda_{\max}$  (Ethanol) = 286.50, 319.50 nm

**9-(2-(Hydroxymethyl)phenyl)-10-methylacridinium (16 a)**

Die Acridiniumsalze von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] lassen sich direkt nach der gleichen Methode herstellen wie die des Acridans. Der Unterschied liegt in der Aufarbeitung. Nach der ersten säulenchromatographischen Reinigung ( $SiO_2$ , BuOH/HOAc/ $H_2O$  5:1:2,  $R_f$  = 0.28) werden die gesammelten Fraktionen mit 1-2 ml konz.  $HPF_6$  (60 Gew. % in Wasser) angesäuert, eingengt und nochmal flaschchromatographisch gereinigt:

**M<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** : (SiO<sub>2</sub>, BuOH/HOAc/H<sub>2</sub>O 5:1:2, R<sub>f</sub> = 0.33). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und vom Kieselgel abfiltriert. Das Entfernen des Acetonitrils erbrachte das Produkt mit der Ausbeute ca. 49 %.

**M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** : (SiO<sub>2</sub>, MeCN/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 80ml:2ml:0.1g, R<sub>f</sub> = 0.37). Der Eluent wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand im Lösungsmittelgemisch Chloroform/Acetonitril 2:1 aufgenommen und vom Kieselgel und Ammoniumhexafluorophosphat abfiltriert. Das Entfernen des Lösungsmittels lieferte das Produkt mit der Ausbeute ca. 50 %.

**M<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** : (SiO<sub>2</sub>, MeCN/H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl gesät.wässr.Lös. 30:6:0.1, R<sub>f</sub> = 0.35). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und vom Kieselgel und Ammoniumchlorid abfiltriert. Das Entfernen des Acetonitrils erbrachte das Produkt mit der Ausbeute ca. 51 %.

Acridiniumsalze von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] lassen sich auch indirekt mit quantitativen Ausbeuten herstellen, indem das Spiroacridan mit einer starken anorganischen (z. B. HPF<sub>6</sub>) oder organischen Säure (z. B. CF<sub>3</sub>COOH) behandelt wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** : 4.63 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-21), 4.86 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, CH, H-16), 7.68-7.74 (m, 1H, CH, H-17), 7.77-7.81 (m, 2H, CH, H-18,19), 7.82-7.89 (m, 4H, CH, H-1,2,7,8), 8.39 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3, 5.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, 2H, CH, H-4,5).

(400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** : 4.62 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-21), 4.93 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, CH, H-16), 7.66-7.74 (m, 1H, CH, H-17), 7.75-7.81 (m, 2H, CH, H-18,19), 7.81-7.88 (m, 4H, CH, H-1,2,7,8), 8.35-8.44 (m, 2H, CH, H-3,6), 8.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, 2H, CH, H-4,5).

(400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** : 4.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-21), 4.84 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.31 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, CH, H-16), 7.62 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1H, CH, H-17), 7.73-7.78 (m, 1H, CH, H-18), 7.79-7.85 (m, 3H, CH, H-2,7,19), 7.89 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.38 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3, 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, 2H, CH, H-4,5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** : 39.7 (N-CH<sub>3</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>, C-21), 119.5 (CH, C-4,5), 127.2 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.9 (CH, C-2,7), 129.8 (CH, C-17), 130.8 (CH, C-1,8), 130.9 (CH, C-19), 131.0 (CH, C-16), 131.5 (CH, C-18), 133.9 (C<sub>q</sub>, C-15), 135.8 (C<sub>q</sub>, C-20), 139.8 (CH, C-3,6), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 161.0 (C<sub>q</sub>, C-9).

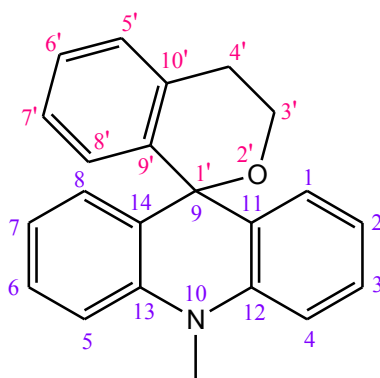
(100 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** : 40.1 (N-CH<sub>3</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>, C-21), 119.8 (CH, C-4,5), 127.2 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.9 (CH, C-2,7), 129.7 (CH, C-17), 130.7 (CH, C-1,8), 130.8 (CH, C-19), 131.0 (CH, C-16), 131.4 (CH, C-18), 133.9 (C<sub>q</sub>, C-15), 135.7 (C<sub>q</sub>, C-20), 139.7 (CH, C-3,6), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 160.8 (C<sub>q</sub>, C-9).

(100 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** : 39.6 (N-CH<sub>3</sub>), 62.5 (CH<sub>2</sub>, C-21), 119.4 (CH, C-4,5), 127.2 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.5 (CH, C-17), 128.7 (CH, C-2,7), 129.1 (CH, C-19), 130.5 (CH, C-16), 130.9 (CH, C-1,8), 131.3 (CH, C-18), 132.6 (C<sub>q</sub>, C-15), 139.7 (CH, C-3,6), 141.3 (C<sub>q</sub>, C-20), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 160.1 (C<sub>q</sub>, C-9).

### Massenspektroskopie:

FTMS +c NSI m/z : [M<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>NO: 300.1383 gef.: 300.1383

**Schmelzpunkt:** 214-215 °C (**M<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**), 183-184 °C (**M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**, sehr hygroskopisch)

**UV-Vis-Spektroskopie:** $\lambda_{\max}$  (Acetonitril) = 260.00, 361.00, 423.00 nm $\epsilon_{361}$  (Acetonitril) = 15 425 $\epsilon_{423}$  (Acetonitril) = 4 850 $\lambda_{\max}$  (Methanol) = 259.00, 361.00, 423.00 nm**10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (1b)**

1.35 ml (2 g, 10 mmol, 1 eq) 2-Bromphenethylalkohol, gelöst in 40 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^{\circ}\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 min mit 12.5 ml (20 mmol, 2 eq) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) tropfenweise versetzt. Die entstandene gelbe Suspension wurde weitere 30 min gerührt und 2.0 g (9.56 mmol, ca. 1 eq) 10-Methylacridin-9(10*H*)-on, gelöst in 130 ml trockenem THF, wurden zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und die orange gewordene Lösung 24 Stunden lang weiter gerührt. Nach der Zugabe von 3 ml Wasser wurde der ausgefallene Niederschlag (LiOH) abfiltriert, mit THF ausgewaschen und entsorgt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , BuOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  5:1:2,  $R_f$  = 0.18. Alternative:  $\text{SiO}_2$ , *i*-PrOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  7:1:3,  $R_f$  = 0.24). Die Trennung von den Resten des 10-Methylacridin-9(10*H*)-ons verlief deutlich besser als im Fall von 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] wegen des größeren Unterschieds in den  $R_f$ -Werten. Das Säulen wurde wiederholt, die Fraktionen des Produkts gesammelt, eingeengt bis zur Trockne, in Chloroform aufgenommen und vom Kieselgel abfiltriert. Das Filtrat wurde tropfenweise mit Triethylamin unter Rühren versetzt, bis ein Farbumschlag auftrat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , reines Diethylether + 1 % Triethylamin,  $R_f$  = 0.78). Es wurden 1.92 g (6.13 mmol, 64 %) eines gelben Feststoffes isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.97 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.64 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.76 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 6.85-6.93 (m, 4H, CH, H-3,4,5,6), 6.97 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 1H, CH, H-8'), 7.13-7.20 (m, 3H, CH, H-1,8,7'), 7.26-7.33 (m, 2H, CH, H-5',6'), 7.34-7.40 (m, 2H, CH, H-2,7).

(400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.90 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.57 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.62 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 6.76 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, CH, H-4,5), 6.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 1H, CH, H-8'), 6.82-6.88 (m, 2H, CH, H-3,6), 7.09-7.16 (m, 1H, CH, H-7'), 7.21 (br d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.26-7.31 (m, 2H, CH, H-5',6'), 7.34 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3, 7.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.4 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 33.6 (N- $\text{CH}_3$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 76.9 (spiro C, C-9/1'), 112.6 (CH, C-1,8), 119.4 (CH, C-3,6), 125.6 (CH, C-7'), 126.2 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 126.8 (CH, C-6'), 128.2 (CH, C-5'), 128.5 (CH, C-2,7), 130.0 (CH, C-4,5), 130.6 (CH, C-8'), 136.6 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 138.1 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-12,13).

(100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 29.9 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 34.1 (N- $\text{CH}_3$ ), 58.8 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 77.4 (spiro C, C-9/1'), 113.7 (CH, C-1,8), 120.1 (CH, C-3,6), 126.4 (CH, C-7'), 127.2 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 127.7 (CH, C-6'), 129.2 (CH, C-5'), 129.5 (CH, C-2,7), 130.7 (CH, C-4,5), 131.0 (CH, C-8'), 137.7 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 139.3 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.9 ( $\text{C}_q$ , C-12,13).

### Massenspektroskopie:

HRP +EI (70 eV, 37-105 °C) m/z :  $[\text{M}-\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}$ : 312.1383 gef.: 312.1362;  $[\text{M}^+]$  ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}$ : 313.1467 gef.: 313.1466

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}$  (313.39 g·mol $^{-1}$ ): ber.: C: 84.31 H: 6.11 N: 4.47

gef.: C: 84.00 H: 6.45 N: 4.17

**Schmelzpunkt:** 171-172 °C

### UV-Vis-Spektroskopie:

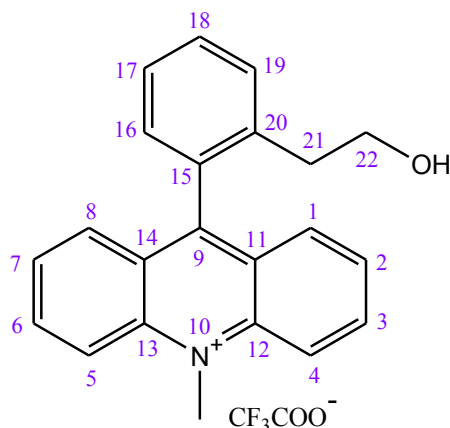
$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 288.00, 317.50 nm  $\epsilon_{288}$  (Acetonitril) = 16 513

$\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 287.00, 319.50 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Ethanol) = 287.50, 319.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Isopropanol) = 287.50, 319.00 nm



**9-(2-(2-Hydroxyethyl)phenyl)-10-methylacridiniumtrifluoroacetat (16 b)**

Das Acridinium Salz wurde durch die Behandlung des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] mit Trifluoroessigsäure hergestellt. Die Reaktion verlief quantitativ.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ : 2.35 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.67 (br s, 1H, OH), 3.25 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-22), 4.86 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.50-7.56 (m, 1H, CH, H-17), 7.65-7.70 (m, 2H, CH, H-18,19), 7.78-7.83 (m, 2H, CH, H-2,7), 7.89 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.31-8.38 (m, 2H, CH, H-3,6), 8.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ : 37.6 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 39.8 (N- $\text{CH}_3$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ , C-22), 119.7 (CH, C-4,5), 127.2 (CH, C-17), 127.5 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.6 (CH, C-2,7), 130.5 (CH, C-19), 130.9 (CH, C-1,8), 131.1 (CH, C-16), 131.5 (CH, C-18), 134.1 ( $\text{C}_q$ , C-15), 139.4 (CH, C-3,6), 139.6 ( $\text{C}_q$ , C-20), 142.7 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 162.4 ( $\text{C}_q$ , C-9).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}$ : 314.1539 gef.: 314.1545

**UV-Vis-Spektroskopie:**

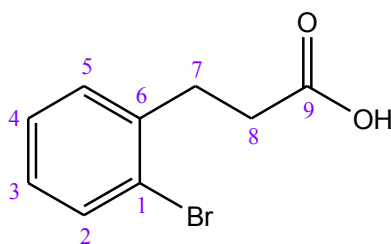
$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 258.00, 361.00, 423.00 nm

$\epsilon_{361}$  (Acetonitril) = 15 400

$\epsilon_{423}$  (Acetonitril) = 4 860

$\lambda_{\text{max}}$  (Ethanol) = 259.00, 362.00, 424.50 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 260.00, 361.50, 424.00 nm

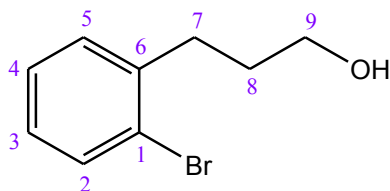
**3-(2-Bromphenyl)propansäure (17)**

16 ml (16.88 g, 105.4 mmol, 5.27 eq) Diethylmalonat, gelöst in 40 ml abs. Ethanol, wurden vorgelegt und mit einer 0.77 M Natriumalkoholat-Lösung (hergestellt aus 1.77 g Na (77 mmol, 3.85 eq) in 100 ml Ethanol) tropfenweise versetzt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 5 g (20 mmol, 1eq) 2-Brombenzylbromid in 40 ml abs. Ethanol gegeben. Die Mischung wurde 19 St. am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand bis auf 0 °C gekühlt, mit 150 ml dest. Wasser versetzt und angesäuert (12 M wässr. HCl, bis pH = 2). Die wässrige Lösung wurde mit 1:1 Et<sub>2</sub>O/Hexan extrahiert (3 x 60 ml), die vereinigten organischen Fraktionen zweimal mit je 200 ml Wasser und 150 ml Brine ausgeschüttelt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückgebliebene farblose Öl wurde in 70 ml Ethanol aufgenommen, mit 200 ml von 3.25 M wässr. NaOH versetzt und 3 St. am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt. Das Abkühlen der restlichen Lösung auf 0 °C und darauffolgende Ansäuerung mit 30 ml 12 M wässr. HCl lieferten ein Diacid, das weitere 12 St. am Rückfluss erhitzt und somit decarboxyliert wurde. Einer weiteren Ansäuerung der Reaktionsmischung mit 12 M wässr. HCl (bis pH = 2) folgte Extraktion mit Et<sub>2</sub>O (4 x 60 ml). Die vereinigten organischen Fraktionen wurden mit 150 ml Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen vom Lösungsmittel wurden 4.86 g eines hellbraunen Feststoffes isoliert. Reinigung des Rohproduktes in einer Sublimationsapparatur (100-120 °C / 2.7·10<sup>-2</sup> - 6.7·10<sup>-2</sup> mbar) lieferte 2.29 g (10 mmol) eines weißen flockigen Pulvers. Das entspricht einer Ausbeute von 50 % (Lit.: 51 %<sup>[71]</sup>, 50 %<sup>[140]</sup>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-8), 3.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 7.08 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0, 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, CH, H-3), 7.20-7.27 (m, 2H, CH, H-4,5), 7.53 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, CH, H-2), 10.17 (br s, 1H, COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 31.0 (CH<sub>2</sub>, C-7), 33.8 (CH<sub>2</sub>, C-8), 124.3 (C<sub>q</sub>, C-1), 127.6 (CH, C-3), 128.2 (CH, C-4), 130.4 (CH, C-2), 132.9 (CH, C-5), 139.3 (C<sub>q</sub>, C-6), 179.1 (C<sub>q</sub>, C-9).

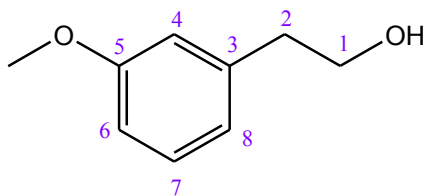
**Schmelzpunkt:** 90-94 °C (Lit.: 92-96 °C<sup>[71]</sup>, 95-97 °C<sup>[140]</sup>)

**3-(2-Bromphenyl)propan-1-ol (18)**

2.26 g (ca. 10 mmol, 1eq) 3-(2-Bromphenyl)propansäure, gelöst in 100 ml tr. THF, wurden innerhalb einer Stunde zu einer Suspension von 0.76 g Lithiumalanat (20 mmol, 2 eq) in 50 ml tr. THF unter Argonatmosphäre so zugetropft, dass die Reaktionsmischung nur gelinde siedete. Das Gemisch wurde dann eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden vorsichtig 10 ml Methanol und 10 ml dest. Wasser zugegeben, um den Überschuss vom Lithiumalanat zu vernichten. Des Weiteren wurde das Reaktionsgemisch mit 50 g Eis, 50 ml dest. Wasser und 200 ml Diethylether versetzt und mit konz. HCl so lange angesäuert bis sich der Niederschlag komplett gelöst hatte. Die etherische Schicht wurde abgetrennt und die restliche Lösung noch zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinigten organischen Phasen mit 200 ml gesätt. wässr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, 200 ml Wasser, 200 ml Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein trübes farbloses Öl isoliert. Reinigung des Rohproduktes mittels einer Kugelrohrdestillation (135-145 °C / 6.7·10<sup>-2</sup> mbar) lieferte 1.42 g (6.6 mmol, 67 %) eines klaren farblosen Öls. (Lit.: 75 %<sup>[71]</sup> und 65 %<sup>[140]</sup>, unter Anwendung des BH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.85-1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-8), 2.47 (br s, 1H, OH), 2.67-2.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-9), 7.17-7.24 (m, 2H, CH, H-3,5), 7.26-7.33 (m, 2H, CH, H-2,4).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 31.9 (CH<sub>2</sub>, C-8), 34.1 (CH<sub>2</sub>, C-7), 61.9 (CH<sub>2</sub>, C-9), 125.7 (C<sub>q</sub>, C-1), 128.2 (CH, C-3,4), 128.3 (CH, C-2,5), 141.7 (C<sub>q</sub>, C-6).

**2-(3-Methoxyphenyl)ethanol (3-Methoxyphenethylalkohol) (21)**

2.85 g (75.2 mmol, 2.5 eq.) Lithiumalanat wurden in 50 ml trockenem THF vorgelegt, suspendiert und innerhalb einer Stunde mit 5 g (30.1 mmol, 1 eq.) 2-(3-Methoxyphenyl)essigsäure, gelöst in 100 ml trockenem THF, tropfenweise versetzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Reaktionsmischung nur gelinde siedete. Anschließend wurde das Gemisch 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden vorsichtig 10 ml Ethanol und 10 ml dest. Wasser zugegeben, um den Überschuss vom Lithiumalanat zu vernichten. Des Weiteren wurde das Reaktionsgemisch mit 50 g Eis, 50 ml dest. Wasser und 200 ml Diethylether versetzt und mit konz. HCl so lange angesäuert bis sich der

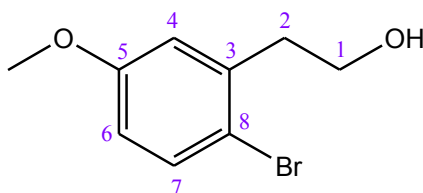
Niederschlag komplett gelöst hatte. Die etherische Schicht wurde abgetrennt und die restliche Lösung noch dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200 ml gesätt. wässr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, 200 ml Wasser, 200 ml Brine gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 4.05 g (26.6 mmol, 88 %) des Produktes isoliert. (Lit.: 89 %<sup>[79]</sup>, unter Anwendung des  $\text{NaBH}_4$ ).

(3-Methoxyphenethylalkohol ist auch im Handel erhältlich, z. B. bei der Firma *Aldrich* unter [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.35 (s, 1H, OH), 2.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-2), 3.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.86 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-1), 6.75-6.89 (m, 3H, CH, H-4,6,8), 7.25 (m, 1H, CH, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 39.2 ( $\text{CH}_2$ , C-2), 55.2 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 63.6 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 111.8 (CH, C-6), 114.8 (CH, C-4), 121.4 (CH, C-8), 129.6 (CH, C-7), 140.1 ( $\text{C}_q$ , C-3), 159.8 ( $\text{C}_q$ , C-5).

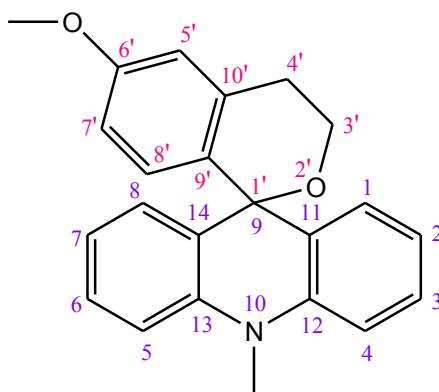
## 2-(2-Brom-5-methoxyphenyl)ethanol (22)



4 g (26.3 mmol, 1 eq.) 2-(3-Methoxyphenyl)ethanol wurden in 100 ml Chloroform gelöst vorgelegt, bis auf 0 °C mit Eis und Natriumchlorid gekühlt und mit 1.5 ml (29.2 mmol, 1.1 eq.)  $\text{Br}_2$  in 30 ml Chloroform innerhalb von 25 min tropfenweise versetzt. Nach der beendeten Zugabe wurde noch 1.5 Stunden bei 0 °C nachgerührt und anschließend mit 10 %-iger wässr. Lösung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gequenched. Die organische Schicht wurde abgetrennt, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  7:1) lieferte 3.39 g (14.67 mmol, 56 %) einer gelben Flüssigkeit. (Lit.: 80 %<sup>[79]</sup>).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.96 (s, 1H, OH), 2.96 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-2), 3.76 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-1), 6.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz, 1H, CH, H-6), 6.82 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 3.0$  Hz, 1H, CH, H-4), 7.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, CH, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 39.5 ( $\text{CH}_2$ , C-2), 55.5 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 62.1 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 113.8 (CH, C-6), 115.1 ( $\text{C}_q$ , C-8), 116.9 (CH, C-4), 133.4 (CH, C-7), 138.8 ( $\text{C}_q$ , C-3), 158.9 ( $\text{C}_q$ , C-5).

**6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (1c)**

3.35 g (14.5 mmol, 1 eq.) 2-Brom-5-methoxyphenethylalkohol, gelöst in 50 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^{\circ}\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 19.94 ml (31.9 mmol, 2.2 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 30 min zugespritzt. Die entstandene gelbe Suspension wurde noch 40 min weiter gerührt und anschließend mit 3.03 g (14.48 mmol, ca. 1 eq.) 10-Methylacridin-9(10*H*)-on, gelöst in 150 ml trockenem THF, tropfenweise versetzt. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung 24 Stunden lang weiter gerührt. 3 ml Wasser wurden zugegeben, der ausgefallene Niederschlag (LiOH) abfiltriert, mit THF ausgewaschen und entsorgt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das isolierte Rohprodukt stellte laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausschließlich Spiroacridan dar. Es wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , BuOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  4:1:1), die Produktfraktionen gesammelt, etwas mit Eluent verdünnt und der gelbe Niederschlag, das reine Spiroacridan, abfiltriert.

Das Filtrat, welches das Produkt in Form eines Acridiniumsalzes enthält, wurde am Rotationsverdampfer eingengt und nochmal säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , BuOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  4:1:1). Die Produktfraktionen wurden gesammelt, mit 2 ml konz.  $\text{HPF}_6$  (60 Gew. % in Wasser) angesäuert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach einer weiteren Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{NH}_4\text{Cl}$  30ml:6ml:0.1ml gesätt. wässr. Lösung) wurde der zurückgebliebene Feststoff in 10 ml Wasser aufgenommen und mit einem Überschuss von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ausgefällt. Es wurde ein reines Produkt in Form des Acridiniumhexafluorophosphates isoliert.

Das Acridiniumhexafluorophosphat wurde in 10 ml Chloroform vorgelegt, mit Triethylamin unter Rühren versetzt, 15 min nachgerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Chloroform/ $\text{Et}_3\text{N}$  9:1) erbrachte das reine Spiroacridan. Insgesamt wurden 3.13 g (9.11 mmol, 63 %) des gewünschten Acridans als dunkelgelbes Pulver isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.94 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.63 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.74 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 3.88 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.75 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.80 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-5'), 6.84-6.95 (m, 5H, CH, H-3,4,5,6,8'), 7.16 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.36 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2H, CH, H-2,7).

(400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.59 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.67 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 3.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.70 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.75-6.81 (m, 2H, H-

5',8'), 6.82-6.90 (m, 4H, CH, H-3,4,5,6), 7.14 (br d,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.32 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.3$ , 6.5 Hz,  $^4J_{HH} = 2.4$  Hz, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.8 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 33.6 (N- $\text{CH}_3$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 58.3 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 76.7 (spiro C, C-9/1'), 112.1 (CH, C-5'), 112.5 (CH, C-7'), 112.6 (CH, C-1,8), 119.4 (CH, C-3,6), 126.3 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.5 (CH, C-2,7), 129.9 (CH, C-4,5), 130.1 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 131.7 (CH, C-8'), 137.9 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 158.1 ( $\text{C}_q$ , C-6').

(100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 29.7 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 33.6 (N- $\text{CH}_3$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 58.2 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 76.6 (spiro C, C-9/1'), 112.1 (CH, C-5'), 112.5 (CH, C-7'), 112.6 (CH, C-1,8), 119.3 (CH, C-3,6), 126.3 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.5 (CH, C-2,7), 129.9 (CH, C-4,5), 130.0 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 131.5 (CH, C-8'), 137.8 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 158.2 ( $\text{C}_q$ , C-6').

### Massenspektroskopie:

FTMS +c NSI  $m/z$  :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ : 344.1645 gef.: 344.1646

**Schmelzpunkt:** 225-226 °C

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 287.50, 318.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 286.50, 319.00 nm

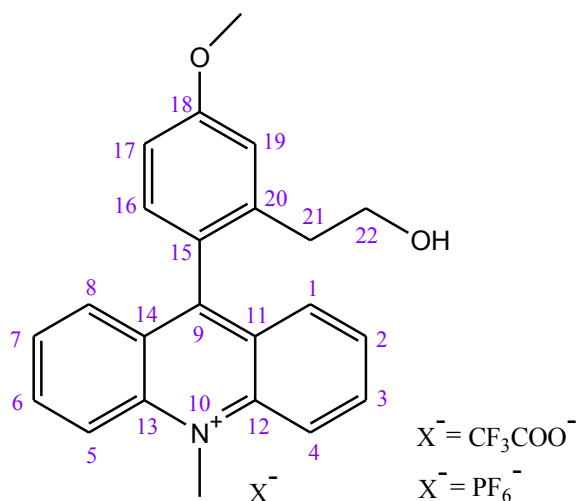
$\lambda_{\text{max}}$  (Methylenchlorid) = 288.00, 319.50 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril/ Ethanol) = 287.00, 319.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Methylenchlorid/Isopropanol) = 287.50, 319.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Methylenchlorid/Trifluorethanol, 10:1) = 287.00, 320.50 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril /Hexafluorisopropanol) = 287.50, 318.00 nm

**9-(2-(2-Hydroxyethyl)-4-methoxyphenyl)-10-methylacridinium (16 c)**

Das entsprechende Acridiniumhexafluorophosphat wurde wie oben bereits beschrieben während der Aufarbeitung vom 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] hergestellt.

Das entsprechende Acridiniumtrifluoroacetat wurde durch die Behandlung des 6'-Methoxy-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] mit Trifluoroessigsäure hergestellt. Die Reaktion verlief quantitativ.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 2.32 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.40 (br s, 1H, OH), 3.31-3.39 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-22), 3.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.83 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.11 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-17), 7.19 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.23 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-19), 7.84 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 2H, CH, H-2,7), 7.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.37 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

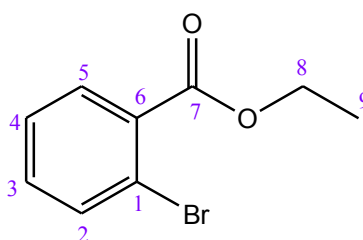
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{M}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ : 2.56 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 3.97 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.16 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-22), 4.90 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.11-7.24 (m, 3H, CH, H-16,17,19), 7.82-7.88 (m, 2H, CH, H-2,7), 7.98 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.34-8.41 (m, 2H, CH, H-3,6), 8.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 37.3 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 39.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 56.2 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ , C-22), 113.0 (CH, C-17), 116.7 (CH, C-19), 119.4 (CH, C-4,5), 126.1 ( $\text{C}_q$ , C-15), 127.8 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.6 (CH, C-2,7), 131.1 (CH, C-1,8), 132.1 (CH, C-16), 139.6 (CH, C-3,6), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-20), 142.6 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 162.1 ( $\text{C}_q$ , C-9), 163.1 ( $\text{C}_q$ , C-18).

(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{M}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ : 31.9 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 38.3 (N- $\text{CH}_3$ ), 55.5 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 66.5 ( $\text{CH}_2$ , C-22), 113.5 (CH, C-17), 115.8 (CH, C-19), 118.0 (CH, C-4,5), 124.4 ( $\text{C}_q$ , C-15), 126.8 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.5 (CH, C-2,7), 130.1 (CH, C-1,8), 131.7 (CH, C-16), 136.5 ( $\text{C}_q$ , C-20), 139.6 (CH, C-3,6), 141.3 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 159.9 ( $\text{C}_q$ , C-9), 161.6 ( $\text{C}_q$ , C-18).

**Massenspektroskopie:**

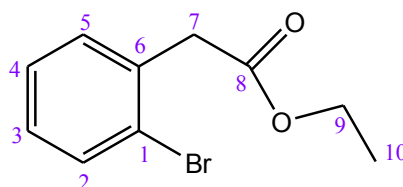
FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ : 344.1645 gef.: 344.1646

**UV-Vis-Spektroskopie:** $\lambda_{\max}$  (Acetonitril) = 261.00, 360.00, 427.50 nm $\lambda_{\max}$  (Acetonitril / Hexafluorisopropanol) = 261.00, 359.50, 427.00 nm**2-Brombenzoesäureethylester (23)**

10 g (49.75 mmol) 2-Brombenzoesäure wurden in 50 ml absolutem Ethanol vorgelegt, tropfenweise mit 6 ml konz. Schwefelsäure versetzt und anschließend 12 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Zum Rückstand wurden 100 ml Diethylether und 100 ml Eiswasser gegeben und die Phasen getrennt. Die etherische Schicht wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml x 1), Wasser (100 ml x 1) und Brine (100 ml x 1) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 10.25 g (44.75 mmol, 90 %) des Produkts isoliert. (Lit.: 82 % <sup>[141]</sup>). (2-Brombenzoesäureethylester ist auch im Handel erhältlich, z. B. bei der Firma Acros).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.35 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-9), 4.35 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8), 7.25 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, CH, H-3), 7.30 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, CH, H-4), 7.59 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, CH, H-2), 7.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, CH, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ , C-9), 61.5 ( $\text{CH}_2$ , C-8), 121.4 ( $\text{C}_q$ , C-1), 127.0 (CH, C-5), 131.0 (CH, C-4), 132.3 (CH, C-2), 132.4 ( $\text{C}_q$ , C-6), 134.1 (CH, C-3), 166.1 ( $\text{C}_q$ , C-7).

**2-(2-Bromphenyl)essigsäureethylester (25)**

5 g (23.25 mmol) 2-(2-Bromphenyl)essigsäure wurden in 35 ml absolutem Ethanol vorgelegt, tropfenweise mit 3 ml konz. HCl versetzt und anschließend 5 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Zum Rückstand wurden 50 ml Diethylether und 50 ml Eiswasser gegeben und die Phasen getrennt. Die etherische Schicht wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml x 1), Wasser 50 ml x 1) und Brine (50 ml x 1) gewaschen



und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 5.09 g (20.94 mmol, 90 %) einer gelblichen Flüssigkeit isoliert. (Lit.: 99 %<sup>[142]</sup>).

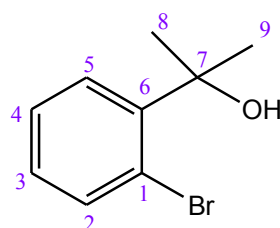
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.25 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10), 3.76 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 4.17 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-9), 7.11 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-3), 7.22-7.29 (m, 2H, CH, H-4,5), 7.55 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H, CH, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.1 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 41.7 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 61.0 ( $\text{CH}_2$ , C-9), 125.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 127.5 (CH, C-3), 128.8 (CH, C-4), 131.4 (CH, C-5), 132.7 (CH, C-2), 134.3 ( $\text{C}_q$ , C-6), 170.4 ( $\text{C}_q$ , C-8).

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-(2-Bromphenyl)propan-2-ol und 1-(2-Bromphenyl)-2-methylpropan-2-ol durch Grignard-Reaktion

2.4 eq. Magnesiumspäne wurden unter Argonatmosphäre mit 10 ml trockenem THF übergossen und mit etwa 1/20 von insgesamt 2.4 eq. Methyljodid unter Rühren versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde leicht erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion wurde das restliche Methyljodid in 40 ml trockenem THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung so lange am Rückfluss erhitzt, bis praktisch alles Magnesium gelöst wurde. Danach wurde 1eq. Carbonsäureester in 50 ml trockenem THF innerhalb von 30 min tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand auf Eiswasser/Eis gegossen, mit ausreichender Menge Ammoniumchlorid versetzt bis der Niederschlag sich komplett aufgelöst hatte und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmal mit wenig Wasser und Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung lieferte den gewünschten tertiären Alkohol.

#### 2-(2-Bromphenyl)propan-2-ol (24)



Ansatzgrößen: 1.27 g (52.3 mmol) Magnesium, 3.26 ml (7.43 g, 52.3 mmol) Methyljodid, 5 g (21.8 mmol) 2-Brombenzoesäureethylester

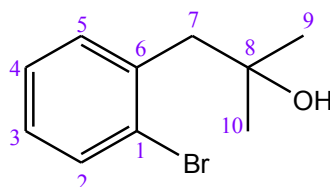
Säulenchromatographie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /Cyclohexan 1:1  $\rightarrow$   $\text{CHCl}_3$

Ausbeute: 2.48 g (11.53 mmol, 53 %) eines klaren farblosen Öls (Lit.: 49 %<sup>[80]</sup>, 48 %<sup>[81]</sup>, 66 %<sup>[82]</sup>).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.72 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-8,9), 3.18 (s, 1H, OH), 7.04 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H, CH, H-4), 7.24 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H, CH, H-3), 7.54 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H, CH, H-5), 7.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H, CH, H-2).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 29.2 (CH<sub>3</sub>, C-8,9), 73.3 (C<sub>q</sub>, C-7), 120.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 127.1 (CH, C-4), 127.3 (CH, C-3), 128.3 (CH, C-5), 134.8 (CH, C-2), 146.0 (C<sub>q</sub>, C-6).

### 1-(2-Bromophenyl)-2-methylpropan-2-ol (26)



Ansatzgrößen: 1.19 g (48.9 mmol) Magnesium, 3.05 ml (6.94 g, 48.9 mmol) Methyljodid, 4.95 g (20.36 mmol) 2-(2-Bromophenyl)-essigsäureethylester

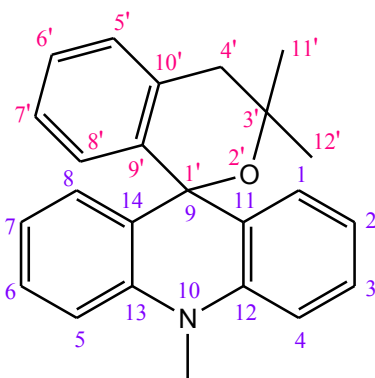
Säulenchromatographie: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>

Ausbeute: 1.58 g (6.9 mmol, 34 %) eines klaren farblosen Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-9,10), 1.82 (s, 1H, OH), 2.98 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 7.05 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1H, CH, H-3), 7.22 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1H, CH, H-4), 7.32 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1H, CH, H-5), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1H, CH, H-2).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 29.3 (CH<sub>3</sub>, C-9,10), 47.8 (CH<sub>2</sub>, C-7), 71.7 (C<sub>q</sub>, C-8), 125.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 127.0 (CH, C-3), 128.0 (CH, C-4), 132.3 (CH, C-2), 132.9 (CH, C-5), 137.6 (C<sub>q</sub>, C-6).

### 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (1d)



1.5 g (6.55 mmol, 1 eq.) 1-(2-Bromophenyl)-2-methylpropan-2-ol, gelöst in 30 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis -78°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 8.5 ml (13.6 mmol, 2.08 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 30 min zugespritzt. Die entstandene Suspension wurde noch 40 min weiter gerührt und anschließend mit 1.37 g (6.55 mmol, 1 eq.) 10-Methylacridin-9(10H)-on, gelöst in 120 ml

trockenem THF, tropfenweise innerhalb einer halben Stunde versetzt. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung 1 Tag weiter gerührt. 5 ml Wasser wurden zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwischen Wasser und Diethylether partitioniert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , reines  $\text{CHCl}_3$ ). Dabei wurden die Verunreinigungen von der Säule runter gespült, während das lumineszierende Rohprodukt am Start geblieben ist. Anschließend erfolgte eine Zugabe von Triethylamin zum Eluent. Die Fraktionen des Produkts wurden gesammelt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand nochmal säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Cyclohexan}$  1:2,  $R_f = 0.74$ ). Es konnten 0.6 g (1.76 mmol, 27 %) eines gelblichen flockigen Pulvers erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-11',12'), 2.91 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.58 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.83-6.91 (m, 2H, CH, H-3,6), 7.00 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, CH, H-8'), 7.05-7.11 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.11-7.16 (m, 1H, CH, H-7'), 7.18-7.22 (m, 1H, CH, H-5'), 7.22-7.32 (m, 3H, CH, H-2,7,6').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.5 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 33.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 41.7 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 72.6 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 76.1 (spiro C, C-9/1'), 112.5 (CH, C-1,8), 119.6 (CH, C-3,6), 125.8 (CH, C-7'), 126.8 (CH, C-6'), 127.6 (CH, C-2,7), 128.2 (CH, C-4,5), 128.6 (CH, C-5'), 128.9 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 129.4 (CH, C-8'), 135.2 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 137.8 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13).

### Massenspektroskopie:

HRP +EI (70 eV, 70-90 °C) m/z :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}$ : 341.17796 gef.: 341.17796

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}$  (341.45  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 84.12 H: 6.79 N: 4.10

gef.: C: 83.73 H: 6.81 N: 4.16

**Schmelzpunkt:** 153-155 °C

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Ethanol) = 286.50, 319.00 nm  $\epsilon_{287}$  (Ethanol) = 17 637

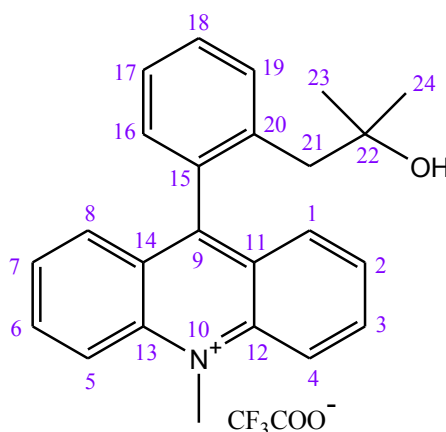
$\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 286.00, 320.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Isopropanol) = 287.00, 318.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 286.50, 317.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril/ Methanol 5:1) = 286.50, 317.50 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril/ Ethanol 5:1) = 287.00, 317.00 nm

**9-(2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)phenyl)-10-methylacridiniumtrifluoroacetat (16 d)**

Das Acridiniumtrifluoroacetat wurde durch die Behandlung des 3',3'-Dimethyl-10-methylspiro-[acridan-9,1'-isochromans] mit Trifluoroessigsäure hergestellt. Die Reaktion verlief quantitativ. Dabei hat keine Dehydratisierung des tertiären Alkohols an der Seitenkette stattgefunden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{M}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ : 0.99 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 2.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 4.87 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.56-7.62 (m, 1H, CH, H-17), 7.67-7.75 (m, 2H, CH, H-18,19), 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ , 6.8 Hz, 2H, CH, H-2,7), 8.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.34 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ , 6.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{M}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ : 28.3 ( $\text{CH}_3$ , C-23,24), 38.1 (N- $\text{CH}_3$ ), 45.6 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 74.6 ( $\text{C}_q$ , C-22), 117.7 (CH, C-4,5), 126.3 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 127.5 (CH, C-17), 128.2 (CH, C-2,7), 130.7 (CH, C-1,8), 130.8 (CH, C-16,19), 132.4 (CH, C-18), 133.1 ( $\text{C}_q$ , C-15), 136.3 ( $\text{C}_q$ , C-20), 139.4 (CH, C-3,6), 141.4 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 159.7 ( $\text{C}_q$ , C-9).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NO}$ : 342.1852 gef.: 342.1858

**UV-Vis-Spektroskopie:**

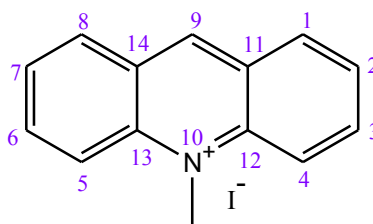
$\lambda_{\text{max}}$  (Ethanol) = 259.00, 361.00, 426.00 nm

$\epsilon_{361}$  (Ethanol) = 15 580

$\epsilon_{426}$  (Ethanol) = 5 600

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 260.00, 361.00, 424.00 nm

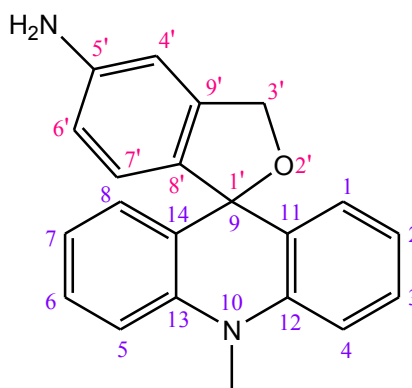
$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril/Methanol 5:1) = 260.00, 360.00, 423.50 nm

**10-Methylacridiniumiodid (11)**

4.6 g (25.7 mmol, 1 eq.) Acridin und 5 ml (11.4 g, 80.32 mmol, 3.125 eq.) Methyljodid wurden in ca. 50 ml trockenem Chloroform gelöst und die Reaktionslösung 4 Tage lang unter Rühren bei 50 °C (innere Temperatur) erhitzt. Während der Reaktion konnte das Ausscheiden des gebildeten Acridiniumsalzes beobachtet werden. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Gemisch bis zur Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und der rote Filterkuchen mit wenig kaltem Chloroform gewaschen. Die Umkristallisation des Rohproduktes aus Aceton/Methanol 1:1 lieferte 6.52 g (20.3 mmol, 79 %) 10-Methylacridiniumiodid als purpurrote glänzende nadelförmige Kristalle. Bei einer Umkristallisation aus Methanol konnte das Produkt in Form eines roten oder rot-orange gefärbten kristallinen Pulvers erhalten werden. (Laut Literatur wird 10-Methylacridiniumiodid entweder in trockenem Acetonitril<sup>[83]</sup> (79 %) oder in trockenem Aceton<sup>[84, 85]</sup> als Lösungsmittel hergestellt.)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 4.78 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.96-8.03 (m, 2H, CH, H-2,7), 8.42 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3, 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.53-8.60 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 9.94 (s, 1H, CH, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 39.4 (N-CH<sub>3</sub>), 119.3 (CH, C-4,5), 127.5 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.8 (CH, C-2,7), 132.6 (CH, C-1,8), 140.2 (CH, C-3,6), 142.7 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 151.7 (CH, C-9).

**5'-Amino-10-methylspiro[acridan-9,1'-phthalan] (1e)**

Es wurden 3 g (9.34 mmol, 1 eq.) 10-Methylacridiniumiodid, 2.42 g (19.65 mmol, 2.1 eq.) 3-Aminobenzylalkohol und 0.87 g (27.14 mmol, 2.9 eq.) Schwefel trocken zusammen gemischt und anschließend 2 Stunden lang bei 140 °C erhitzt. Die Reaktion wurde beendet, nachdem das Ausscheiden von H<sub>2</sub>S bemerkbar nachgelassen hat. Die abgekühlte Schmelzung wurde mehrmals mit Ether (25 ml x 4) und dann mit CCl<sub>4</sub> gewaschen (25 ml x 2), um den restlichen Schwefel loszuwerden. Der Rückstand wurde in Methanol aufgelöst (dunkelbraune Lösung), mit HPF<sub>6</sub> angesäuert und auf Kieselgel aufgetragen. Die säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, i-PrOH/HOAc/H<sub>2</sub>O 7:1:3, R<sub>f</sub> =

0.17) dauerte ausgesprochen lange, lieferte aber eine gute Trennung. Alle Produktfraktionen waren intensiv rot gefärbt. Sie wurden gesammelt, eingengt bis zur Trockne, in Chloroform/Dichlormethan aufgenommen und von den Kieselgelresten abfiltriert. Das Filtrat wurde tropfenweise mit Triethylamin unter Rühren versetzt, bis ein Farbumschlag vom rot nach gelb auftrat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt nochmal säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , reines Diethylether + 1 % Triethylamin). Es wurden 1.11 g (3.53 mmol, 38 %) eines gelben Feststoffes isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.60 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.74 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-3'), 6.58-6.67 (m, 2H, CH, H-4',6'), 6.85-6.99 (m, 3H, CH, H-3,6,7'), 7.04-7.19 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.29-7.39 (m, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 33.3 (N- $\text{CH}_3$ ), 70.9 ( $\text{CH}_2$ , C-3'), 86.4 (spiro C, C-9/1'), 106.4 (CH, C-4'), 112.6 (CH, C-1,8), 115.2 (CH, C-6'), 120.0 (CH, C-3,6), 125.0 (CH, C-7'), 125.6 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 127.7 (CH, C-4,5), 128.4 (CH, C-2,7), 133.0 ( $\text{C}_q$ , C-8'), 140.7 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 141.9 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 146.6 ( $\text{C}_q$ , C-5').

### Massenspektroskopie:

FTMS +c NSI  $m/z$  :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ : 315.1492 gef.: 315.1488

**Schmelzpunkt:** 68-70 °C

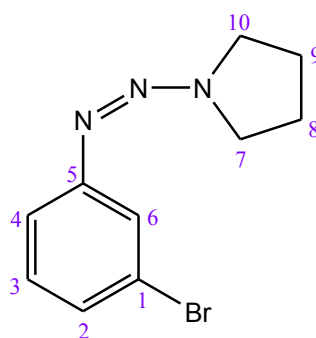
### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 287.00, 309.00-337.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 285.50, 319.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Ethanol) = 286.00, 317.50 nm

### [(3-Bromphenyl)azo]pyrrolidin (27)



Zu einer im Eisbad abgekühlte Lösung von 8.8 ml (13.9 g, 80.8 mmol, 1 eq.) 3-Bromanilin in 16.2 ml konz. HCl wurden 5.58 g (80.8 mmol, 1 eq.)  $\text{NaNO}_2$ , gelöst in ca. 7 ml eiskaltem Wasser, tropfenweise gegeben. Die resultierende Diazoniumsalz-Lösung wurde weitere 10 min in der Kälte gerührt und anschließend zu einer gekühlten Lösung von 7.34 ml (6.36 g, 89.4 mmol, 1.1 eq.) Pyrrolidin in 70 ml 1 M KOH-Lösung auf einmal gegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 40 min in der Kälte gerührt

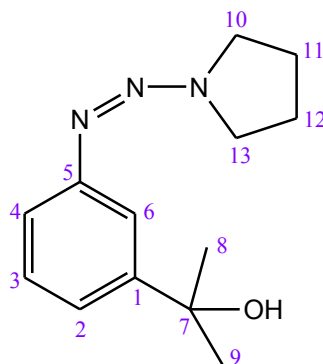
und filtriert. Die Umkristallisation des Filterkuchens aus Ethanol erbrachte 8.22 g (32.34 mmol) eines rot-orange gefärbten Pulvers. Das entspricht einer Ausbeute von 40 % (Lit.: 56 %<sup>[86]</sup>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.01 (s, 4H, CH<sub>2</sub>, H-8,9), 3.49-4.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, H-7,10), 7.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, CH, H-3), 7.21-7.25 (m, 1H, CH, H-2), 7.31-7.35 (m, 1H, CH, H-4), 7.59 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, CH, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23.7 (CH<sub>2</sub>, C-8,9), 46.3 (CH<sub>2</sub>, C-7), 51.0 (CH<sub>2</sub>, C-10), 119.6 (CH, C-4), 122.6 (C<sub>q</sub>, C-1), 122.7 (CH, C-6), 127.6 (CH, C-2), 130.0 (CH, C-3), 152.7 (C<sub>q</sub>, C-5).

**Schmelzpunkt:** 58-60 °C (Lit.: 59-60 °C<sup>[86]</sup>)

### 2-[3-(Pyrrolidin-1-ylazo)phenyl]propan-2-ol (28)



10.7 g (42.1 mmol, 1 eq.) [(3-Bromphenyl)azo]pyrrolidin in 320 ml trockenem THF wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis -78°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 58 ml (92.6 mmol, 2.2 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 40 min tropfenweise gegeben. Die entstandene dunkelrote Lösung des Anions wurde noch 40 min bei -78°C gerührt und anschließend mit 7 ml (95.2 mmol, 2.26 eq.) Aceton gequenched. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 1 Tag weiter gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zwischen Wasser und Diethylether partitioniert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Cy/EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1:1, R<sub>f</sub> = 0.33) lieferte 4.83 g (20.7 mmol, 49 %) eines gelblichen Öls. (Lit.: 67 %<sup>[86]</sup>, unter Anwendung des sec.-Butyllithiums).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.55 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-8,9), 1.94-2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, H-11,12), 2.07 (br s, 1H, OH), 3.75 (br s, 4H, CH<sub>2</sub>, H-10,13), 7.20-7.27 (m, 3H, CH, H-2,3,4), 7.50 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4, 2.8 Hz, 1H, CH, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23.7 (CH<sub>2</sub>, C-11,12), 31.5 (CH<sub>3</sub>, C-8,9), 46.3-50.1 (CH<sub>2</sub>, C-10,13), 72.5 (C<sub>q</sub>, C-7), 116.8 (CH, C-6), 118.3 (CH, C-4), 121.2 (CH, C-2), 128.6 (CH, C-3), 149.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 151.2 (C<sub>q</sub>, C-5).

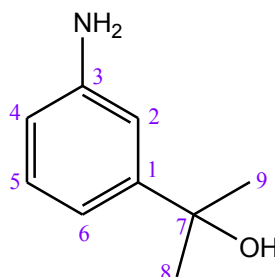
**Massenspektroskopie:**

FTMS +p ESI  $m/z$  :  $[M+H]^+$  ber. für  $C_{13}H_{20}N_3O$ : 234.1601 gef.: 234.1605,

$[M+Na]^+$  ber. für  $C_{13}H_{19}N_3ONa$ : 256.1420 gef.: 256.1425,

$[2xM+Na]^+$  ber. für  $C_{26}H_{38}N_6O_2Na$ : 489.2948 gef.: 489.2955,

$[2xM+K]^+$  ber. für  $C_{26}H_{38}N_6O_2K$ : 505.2688 gef.: 505.2702

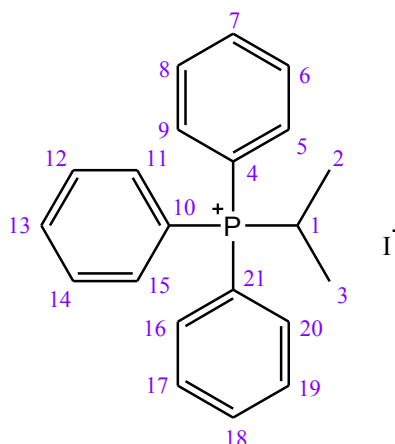
**2-(3-Aminophenyl)propan-2-ol (29)**

2 g (8.57 mmol, 1 eq.) 2-[3-(Pyrrolidin-1-ylazo)phenyl]propan-2-ol wurden in 280 ml Methanol und 280 ml 1 M KOH gelöst vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 19.12 g (223.15 mmol, 26 eq.) Al/Ni-Legierung portionsweise innerhalb von 30 min versetzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Reaktionslösung nicht überschäumt und nicht 30 °C überschreitet. Das Letztere wurde mit Hilfe eines Eisbades gewährleistet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer von Methanol befreit. Die zurückgebliebene wässrige Lösung wurde zweimal mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , MeCN/ $Et_2O$  1:1,  $R_f$  = 0.67). Es konnten 1.16 g (7.67 mmol, 88 %) des Produkts isoliert werden. (Lit.: 68 %<sup>[86]</sup>).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 1.49 (s, 6H,  $CH_3$ , H-8,9), 3.57 (br s, 3H,  $NH_2$ , OH), 6.47-6.52 (m, 1H, CH, H-4), 6.78-6.83 (m, 2H, CH, H-2,6), 7.08 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz, 1H, CH, H-5).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 31.3 ( $CH_3$ , C-8,9), 71.9 ( $C_q$ , C-7), 111.5 (CH, C-2), 113.2 (CH, C-6), 114.6 (CH, C-4), 128.7 (CH, C-5), 145.9 ( $C_q$ , C-3), 150.5 ( $C_q$ , C-1).



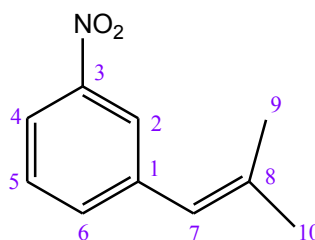
**Isopropyltriphenylphosphoniumiodid (30)**

Es wurden 26.23 g (100 mmol, 1 eq.) Triphenylphosphin vorgelegt und mit 10 ml (17 g, 100 mmol, 1 eq.) Isopropyljodid übergossen. Die Reaktionsapparatur wurde mit Argon gespült, dicht geschlossen und mit einem mit Argon gefüllten Luftballon versehen. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erreichen des Schmelzpunktes von Triphenylphosphin konnte zuerst eine klare gelbliche Lösung beobachtet werden, die im Laufe der Reaktion immer trüber wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Gemisch bis auf Raumtemperatur gekühlt, der ausgefallene nadelförmige Niederschlag abfiltriert, auf der Fritte dreimal mit je 70 ml Toluol gewaschen und aus Ethanol/Diethylether (60ml:100ml) umkristallisiert. Es konnten 9.85 g (22.79 mmol, 23 %) eines schneeweißen kristallinen Pulvers erhalten werden. (Lit.: 49 %<sup>[88]</sup>, 94 %<sup>[89]</sup>, in beiden Fällen bei 20 Stunden Reaktionszeit).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>, H-2), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>, H-3), 4.95-5.08 (m, 1H, CH, H-1), 7.60-7.68 (m, 6H, CH, H-6,8,12,14,17,19), 7.69-7.76 (m, 3H, CH, H-7,13,18), 7.81-7.91 (m, 6H, CH, H-5,9,11,15,16,20).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.12, 16.14 (CH<sub>3</sub>, C-2,3), 21.4, 21.8 (CH, C-1), 116.8, 117.6 (C<sub>q</sub>, C-4,10,21), 130.3, 130.4 (CH, C-6,8,12,14,17,19), 133.6, 133.7 (CH, C-5,9,11,15,16,20), 134.6, 134.7 (CH, C-7,13,18).

**Schmelzpunkt:** 199.5 °C (Lit.: 196.2-197.2 °C<sup>[88]</sup>, 195-196 °C<sup>[89]</sup>)

**β,β-Dimethyl-3-nitrostyren (31)**

9.8 g (22.67 mmol, 1 eq.) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid wurden in 150 ml trockenem THF unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis -15°C (Aceton/wenig Trockeneis) gekühlt. Zu dem

Reaktionsgemisch wurden 15.7 ml (25.12 mmol, 1.1 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 40 min tropfenweise gegeben. Die entstandene klare dunkelrote Lösung wurde 30 min bei  $-15^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung 2 Stunden weiter gerührt. Anschließend wurde das Gemisch bis  $-50^{\circ}\text{C}$  (Aceton/ Trockeneis) gekühlt und mit 3.78 g (25 mmol, 1.1 eq.) 3-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 50 ml trockenem THF, langsam versetzt. Nach zwei Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 1 Tag weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zwischen 150 ml kaltem Wasser und 150 ml Cyclohexan partitioniert, einige Minuten gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde weiter aufgearbeitet, indem die Phasen getrennt und die organische Schicht noch dreimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das gewonnene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Cy/EtOAc 50:1, DC-Kontrolle: Cy/EtOAc 25:1,  $R_f = 0.64$ ). Es konnten 2.3 g (12.98 mmol, 57 %) einer gelblichen Flüssigkeit isoliert werden. (Lit.: 76 %<sup>[90]</sup>).

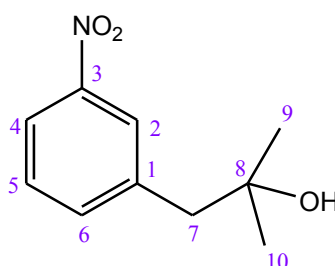
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-9), 1.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10), 6.23 (s, 1H, CH, H-7), 7.41 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, CH, H-5), 7.48 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, CH, H-6), 7.97 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H, CH, H-4), 8.00 (br s, 1H, CH, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 19.1 ( $\text{CH}_3$ , C-9), 26.6 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 120.4 (CH, C-2), 122.9, 123.0 (CH, C-6,7), 128.7 (CH, C-4), 134.5 (CH, C-5), 138.5 ( $\text{C}_q$ , C-8), 140.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 147.9 ( $\text{C}_q$ , C-3).

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 249.50, 323.50 nm

### 2-Methyl-1-(3-nitrophenyl)propan-2-ol (32)



0.612 g (3.45 mmol)  $\beta,\beta$ -Dimethyl-3-nitrostyren wurden in 600 ml trockenem Acetonitril gelöst und zu 600 ml dest. Wasser gegeben. Die Reaktionslösung mit der Konzentration  $2.87 \cdot 10^{-3}$  mol/l wurde 1.5 Stunden lang mit Argon gespült und in die präparativen Quarzküvetten unter Argonatmosphäre portionsweise abgefüllt. Die Quarzküvetten wurden dann in einem *Rayonet* Photoreaktor RPR 100, versehen mit einer Karussell-Anlage und 12 Leuchtstoffröhren RPR-2540, platziert und 40 min bei  $\lambda = 254$  nm bestrahlt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde die bestrahlte Lösung am Rotationsverdampfer etwas eingeeengt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Cy/EtOAc 7:1  $\rightarrow$  5:1, DC-Kontrolle: Cy/EtOAc 2:1,  $R_f = 0.28$ ) und anschließend aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden

0.235 g (1.2 mmol, 35 %) eines weißen Pulvers isoliert. (Lit.: quantitative Ausbeute<sup>[91]</sup>, unter Anwendung einer anderen Bestrahlungsapparatur).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-9,10), 1.45 (br s, 1H, OH), 2.86 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 7.42-7.50 (m, 1H, CH, H-5), 7.57 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H, CH, H-6), 8.06-8.13 (m, 2H, CH, H-2,4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 29.3 (CH<sub>3</sub>, C-9,10), 49.1 (CH<sub>2</sub>, C-7), 70.7 (C<sub>q</sub>, C-8), 121.5 (CH, C-2), 125.1 (CH, C-4), 128.8 (CH, C-5), 136.7 (CH, C-6), 140.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 148.0 (C<sub>q</sub>, C-3).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 213.1234 gef.: 213.1228,

[M+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>Na: 218.0788 gef.: 218.0782,

[M+K<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>K: 234.0527 gef.: 234.0522

### Elementaranalyse:

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (195.22 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 61.53 H: 6.71 N: 7.18

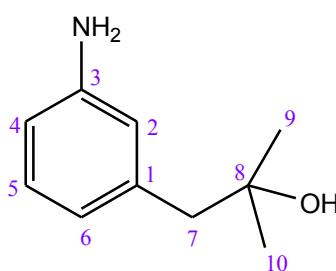
gef.: C: 60.99 H: 6.67 N: 7.06

**Schmelzpunkt:** 117 °C (in der Literatur nicht vorhanden)

### UV-Vis-Spektroskopie:

λ<sub>max</sub> (Acetonitril) = 268.00 nm

### 1-(3-Aminophenyl)-2-methylpropan-2-ol (33)



Es wurden 0.4 g (2.05 mmol, 1 eq.) 2-Methyl-1-(3-nitrophenyl)propan-2-ol in 35 ml Methanol vorgelegt, mit 0.5 ml (0.516 g, 10.3 mmol, 5 eq.) Hydrazinhydrat versetzt und bis 40 °C erwärmt. Nach der portionierten Zugabe von 3 Spatelspitzen des Katalysators, Palladium auf Kohle (10 % Pd), wurde das Reaktionsgemisch 2.5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingedunstet und der Rückstand mit 50 ml Eiswasser und 50 ml Chloroform versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Schicht nochmal mit Wasser gewaschen und die wässrige Schicht zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 0.34 g (2.05 mmol) eines klaren gelben Öls gewonnen werden. Die Reaktion verlief quantitativ.

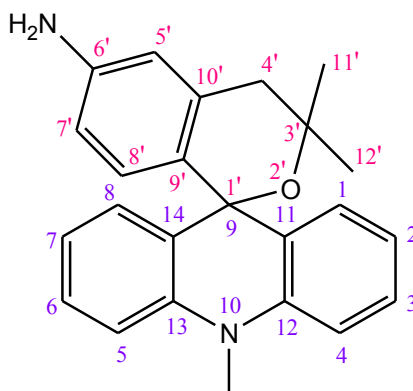
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-9,10), 2.67 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 2.97 (br s, 3H,  $\text{NH}_2$ , OH), 6.53-6.63 (m, 3H, CH, H-2,4,6), 7.09 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, CH, H-5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.2 ( $\text{CH}_3$ , C-9,10), 49.6 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 70.6 ( $\text{C}_q$ , C-8), 113.4 (CH, C-4), 117.3 (CH, C-2), 120.9 (CH, C-6), 129.1 (CH, C-5), 138.8 ( $\text{C}_q$ , C-1), 146.1 ( $\text{C}_q$ , C-3).

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 240.00, 291.50 nm

### 6'-Amino-3',3'-dimethyl-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (1f)



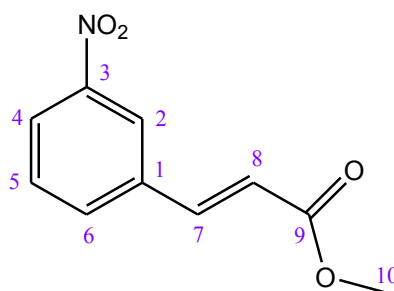
Es wurden 100 mg (0.6 mmol, 1 eq.) 1-(3-Aminophenyl)-2-methylpropan-2-ol und 194 mg (0.6 mmol, 1 eq.) 10-Methylacridiniumiodid in 60 ml Butanol vorgelegt und unter Rühren mit ständiger Sauerstoffzufuhr (Luftsauerstoff) versorgt. Die sprudelnde Lösung wurde 8 Stunden lang bei 105 °C (innere Temperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Butanol am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, auf Kieselgel aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , reines Chloroform  $\rightarrow$  Chloroform/Aceton 9:1). Dabei wurden die Verunreinigungen komplett von der Säule runter gespült. Anschließend erfolgte eine Zugabe von Triethylamin zum Eluent. Die gelb gefärbten Fraktionen des Produkts wurden gesammelt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es konnten 33 mg (0.0926 mmol, 15 %) des Spiroacridans isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-11',12'), 2.67 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.71 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.64 (br s, 1H, CH, H-5'), 6.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, CH, H-8'), 6.88-7.05 (m, 3H, CH, H-3,6,7'), 7.26-7.33 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.43-7.51 (m, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.1 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 34.2 (N- $\text{CH}_3$ ), 49.7 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 70.7 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 77.2 (spiro C, C-9/1'), 114.1 (CH, C-1,8), 118.0 (CH, C-7'), 120.5 (CH, C-3,6,5'), 124.5 (CH, C-8'), 128.1 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 129.4 (CH, C-4,5), 131.2 (CH, C-2,7), 138.9 ( $\text{C}_q$ , C-12,13).

### Massenspektroskopie:

HRP +EI (70 eV, 80-100 °C) m/z :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ : 356.18886 gef.: 356.18883

**3-Nitrozimtsäuremethylester (37)**

Zur eine Lösung von 10 g (51.77 mmol) 3-Nitrozimtsäure in 95 ml Methanol wurden 5 ml konz. Schwefelsäure vorsichtig tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich stark und wurde zuerst bis auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend 4 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene weiße kristalline Niederschlag wurde abfiltriert und auf der Fritte mit wenig kalter NaOH-Lösung, viel Wasser, viel Methanol und Diethylether gewaschen. Es wurden 10.17 g (49.09 mmol, 95 %) des Produkts isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10), 6.55 (d,  $^3J_{\text{HH}}(\text{trans}) = 16.0$  Hz, 1H, CH, H-8), 7.58 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H, CH, H-5), 7.71 (d,  $^3J_{\text{HH}}(\text{trans}) = 16.0$  Hz, 1H, CH, H-7), 7.82 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, CH, H-6), 8.22 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ , 1.0 Hz, 1H, CH, H-4), 8.36 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, CH, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 52.0 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 120.9 (CH, C-8), 122.4 (CH, C-4), 124.5 (CH, C-2), 129.9 (CH, C-5), 133.6 (CH, C-6), 136.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 141.9 (CH, C-7), 148.6 ( $\text{C}_q$ , C-3), 166.5 ( $\text{C}_q$ , C-9).

**Massenspektroskopie:**

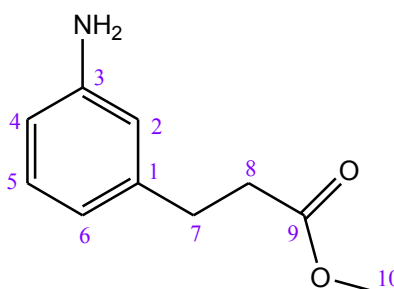
HRP +EI (70 eV, 45 °C)  $m/z$  :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$ : 207.05316 gef.: 207.05316

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$  (207.18  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 57.97 H: 4.38 N: 6.76

gef.: C: 58.40 H: 4.54 N: 6.53

**Schmelzpunkt:** 124.5-125.5 °C (Lit.: 124-125 °C <sup>[93]</sup>, 123-124 °C <sup>[94]</sup>)

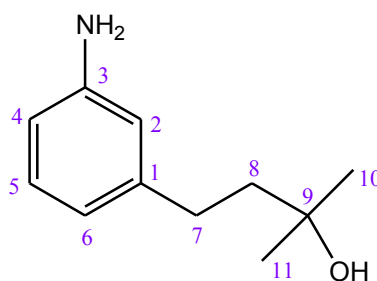
**3-(3-Aminophenyl)propansäuremethylester (38)**

Es wurden 3 g (14.48 mmol) 3-Nitrozimtsäuremethylester in 65 ml Methanol vorgelegt, mit 2.5 ml (2.58 g, 51.5 mmol, 3.5 eq.) Hydrazinhydrat versetzt und bis 40 °C erwärmt. Danach erfolgte die portionierte Zugabe von 3 Spatelspitzen des Katalysators, Palladium auf Kohle (10 % Pd). Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit 50 ml Eiswasser und 50 ml Ethylacetat versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Schicht nochmal mit Wasser gewaschen und die wässrige Schicht zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Cy/EtOAc 2:1, DC-Kontrolle: Cy/EtOAc 1:1,  $R_f = 0.46$ ) des Rückstandes erbrachte 2.274 g (12.69 mmol, 88 %) eines klaren farblosen Öls. (Lit.: 92 %<sup>[93]</sup> und 95 %<sup>[94]</sup>, unter tagelangem Rühren des 3-Nitrozimtsäuremethylesters mit katalytischen Mengen 10 % Pd/C in einem Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre. Der  $\text{H}_2$ -Verbrauch lag bei ca. 27 L).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.60 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8), 2.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 3.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10), 3.73 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.47-6.53 (m, 2H, CH, H-2,4), 6.58 (br d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, CH, H-6), 7.03-7.10 (m, 1H, CH, H-5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 30.5 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 35.2 ( $\text{CH}_2$ , C-8), 51.2 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 112.7, 114.6 (CH, C-2,4), 117.8 (CH, C-6), 129.0 (CH, C-5), 141.3 ( $\text{C}_q$ , C-1), 146.5 ( $\text{C}_q$ , C-3), 173.1 ( $\text{C}_q$ , C-9).

#### 4-(3-Aminophenyl)-2-methylbutan-2-ol (39)



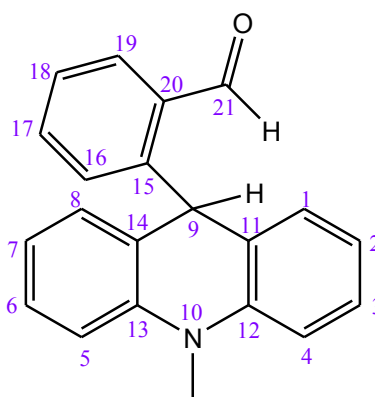
2 g (11.16 mmol, 1 eq.) 3-(3-Aminophenyl)propansäuremethylester, gelöst in ca. 250 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^\circ\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu der klaren gelben Reaktionslösung wurden 15.6 ml (46.8 mmol, 4.2 eq.) Methyllithium (3 M Lösung in Diethoxymethan) innerhalb von 30 min tropfenweise gegeben. Die entstandene gelbe Suspension wurde zuerst zwei Stunden bei  $-78^\circ\text{C}$ , dann 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /Aceton 7:1  $\rightarrow$  5:1  $\rightarrow$  3:1, DC-Kontrolle:  $\text{CHCl}_3$ /Aceton 3:1,  $R_f = 0.29$ ) lieferte 0.4 g (2.23 mmol, 20 %) des gewünschten Produkts.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-10,11), 1.63-1.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8), 2.49-2.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 3.88 (br s, 3H,  $\text{NH}_2$ , OH), 6.44 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ , 1.0 Hz, 1H, CH, H-4), 6.46-6.53 (m, 2H, CH, H-2,6), 6.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H, CH, H-5).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 29.4 ( $\text{CH}_3$ , C-10,11), 31.2 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 46.4 ( $\text{CH}_2$ , C-8), 70.4 ( $\text{C}_q$ , C-9), 112.6 ( $\text{CH}$ , C-4), 115.2 ( $\text{CH}$ , C-2), 118.1 ( $\text{CH}$ , C-6), 129.7 ( $\text{CH}$ , C-5), 144.7 ( $\text{C}_q$ , C-1), 148.5 ( $\text{C}_q$ , C-3).

### 7.3 Herstellung der H-Acridane

#### 2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)benzaldehyd (19)



150 mg (0.5 mmol) des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans] wurden in 120 ml Methanol (HPLC-Qualität) aufgenommen und die resultierende gelbliche Reaktionslösung mit der Konzentration  $4.17 \cdot 10^{-3}$  mol/l in die präparativen Quarzküvetten portionsweise abgefüllt. Die Quarzküvetten wurden dann in einem Rayonet Photoreaktor RPR 100, versehen mit einer Karussell-Anlage und 12 Leuchtstoffröhren RPR-3000, platziert und 60 min bei  $\lambda = 300$  nm bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung intensivierte sich während der Bestrahlung und wurde tief gelb. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und auf eine präparative DC-Platte aufgetragen. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit dem Laufmittel BuOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  5:1:2 durchgeführt. Der am Obersten liegende Fleck hat das gewünschte Produkt enthalten. Die entsprechende Kieselgelschicht wurde von der Glasplatte entfernt, mit Chloroform versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer etwas eingeeengt und erneut auf eine präparative DC-Platte aufgetragen. Als Laufmittel diente Lösungsmittelgemisch Cy/EtOAc 10:1. Der Produktfleck bei  $R_f = 0.5$ -0.7 (die DC-Platte hat dabei zweimal gelaufen) wurde mitsamt Kieselgel von der Glasplatte entfernt, mit Chloroform versetzt und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 60 mg (0.2 mmol, 40 %) des Produkts isoliert werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.48 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.27 (s, 1H, CH, H-9), 6.83 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 6.91-7.00 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.19-7.25 (m, 2H, CH, H-2,7), 7.36-7.44 (m, 2H, CH, H-16,18), 7.49 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, CH, H-17), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H, CH, H-19), 10.32 (s, 1H, COH, H-21).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 33.3 (N- $\text{CH}_3$ ), 42.7 (CH, C-9), 112.4 (CH, C-1,8), 120.7 (CH, C-3,6), 127.2 (CH, C-18), 127.3 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 127.5 (CH, C-2,7), 128.3 (CH, C-4,5), 131.7 (CH, C-16), 132.0 (CH, C-19), 133.1 ( $\text{C}_q$ , C-20), 134.4 (CH, C-17), 142.0 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 147.0 ( $\text{C}_q$ , C-15), 192.6 ( $\text{C}_q$ , C-21).

**Massenspektroskopie:**

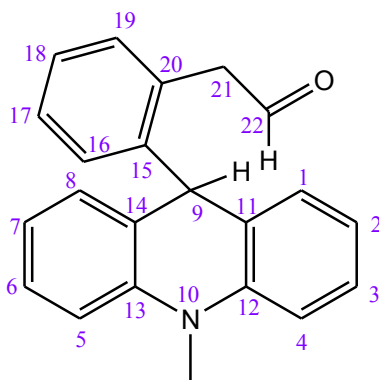
FTMS +p ESI  $m/z$  :  $[M-H]^{-}$  ber. für  $C_{21}H_{16}NO$ : 298.1226 gef.: 298.1221

**UV-Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\max}$  (Acetonitril) = 293.00 nm

$\lambda_{\max}$  (Isopropanol) = 290.50 nm

$\lambda_{\max}$  (Methanol) = 291.00 nm

**2-(2-(10-Methyl-9,10-dihydroacridin-9-yl)phenyl)acetaldehyd (20)**

25 mg (0.08 mmol) des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-isochromans] wurden in 6 ml Methanol (HPLC-Qualität) gelöst, in einer präparativen Quarzküvette platziert und im *Rayonet* Photoreaktor RPR 100, versehen mit einer Karussell-Anlage und 12 Leuchtstoffröhren RPR-3000, 55 min bei  $\lambda = 300$  nm bestrahlt. Die Farbe der Reaktionslösung intensivierte sich während der Bestrahlung und wurde tief gelb. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde die bestrahlte Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen und zur NMR-spektroskopischen Untersuchung abgegeben. In dem resultierenden NMR-Spektrum konnten deutlich Edukt und Produkt der Photoreaktion identifiziert werden.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 3.46 (s, 3H, N- $CH_3$ ), 3.63 (d,  $^3J_{HH} = 2.1$  Hz, 2H,  $CH_2$ , H-21), 5.36 (s, 1H, CH, H-9), 6.72 (br d,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 2H, CH, H-4,5), 6.77 (dt,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 6.93 (d,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.12-7.39 (m, 6H, CH, H-2,7,16,17,18,19), 9.37 (t,  $^3J_{HH} = 2.1$  Hz, 1H, COH, H-22).

**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 33.4 (N- $CH_3$ ), 45.5 ( $CH_2$ , C-21), 48.2 (CH, C-9), 112.2 (CH, C-1,8), 120.4 (CH, C-3,6), 126.6 (CH, C-18), 127.4 (CH, C-2,7), 127.5 ( $C_q$ , C-11,14), 127.8 (CH, C-4,5), 128.1 (CH, C-17), 131.4 ( $C_q$ , C-15), 132.0, 132.3 (CH, C-16,19), 142.0 ( $C_q$ , C-12,13), 142.5 ( $C_q$ , C-20), 199.4 ( $C_q$ , C-22).

**UV-Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\max}$  (Methanol) = 292.50 nm

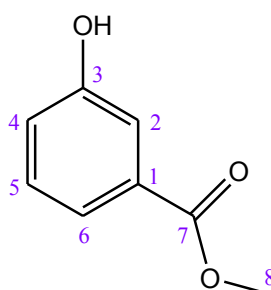


## 7.4 Synthesen der Halbfadenmoleküle mit Acridan- und Acridiniumeinheiten

### Allgemeine Synthesevorschrift zur Veresterung von 3-Hydroxyphenylcarbonsäuren

3-Hydroxyphenylcarbonsäure wurde in 120 ml Methanol vorgelegt. Die klare Lösung wurde tropfenweise mit 8 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich stark und wurde zuerst bis auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend einige Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Zum Rückstand wurden 100 ml Diethylether und 100 ml Eiswasser gegeben und die Phasen getrennt. Die etherische Schicht wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml x 1) und Wasser (100 ml x 2) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das saubere Produkt isoliert.

### 3-Hydroxybenzoesäuremethylester (40)



Ansatzgrößen: 10 g (72.4 mmol) 3-Hydroxybenzoesäure

Reaktionszeit am Rückfluss: 6 Stunden

Ausbeute: 10.69 g (70.26 mmol, 97 %) eines schneeweißen Pulvers

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-8), 7.09 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ , 1.0 Hz, 1H, CH, H-4), 7.10 (s, 1H, Ph-OH), 7.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H, CH, H-5), 7.58 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ , 1.0 Hz, 1H, CH, H-6), 7.62 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ , 1.6 Hz, 1H, CH, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 52.4 ( $\text{CH}_3$ , C-8), 116.4 (CH, C-2), 120.5 (CH, C-4), 121.7 (CH, C-6), 129.7 (CH, C-5), 131.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 156.1 ( $\text{C}_q$ , C-3), 167.8 ( $\text{C}_q$ , C-7).

### Massenspektroskopie:

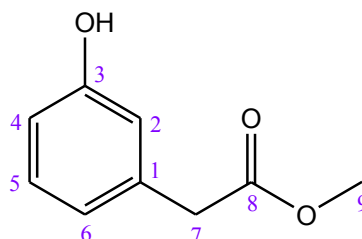
HRP +EI (70 eV, 35-48 °C) m/z :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ : 152.04734 gef.: 152.04762

### Elementaranalyse:

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  (152.15  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 63.15 H: 5.30

gef.: C: 63.21 H: 5.23

**Schmelzpunkt:** 70-70.5 °C

**2-(3-Hydroxyphenyl)essigsäuremethylester (44)**

Ansatzgrößen: 8 g (52.6 mmol) 2-(3-Hydroxyphenyl)essigsäure

Reaktionszeit am Rückfluss: 7 Stunden

Ausbeute: 7.7 g (46.34 mmol, 88 %) eines klaren orangen Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H-9), 6.67 (br s, 1H, Ph-OH), 6.74 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5, 1H, CH, H-4), 6.76-6.78 (m, 1H, CH, H-2), 6.81 (br d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, CH, H-6), 7.16 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, CH, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 41.0 (CH<sub>2</sub>, C-7), 52.3 (CH<sub>3</sub>, C-9), 114.3 (CH, C-4), 116.2 (CH, C-2), 121.3 (CH, C-6), 129.7 (CH, C-5), 135.1 (C<sub>q</sub>, C-1), 156.0 (C<sub>q</sub>, C-3), 172.9 (C<sub>q</sub>, C-8).

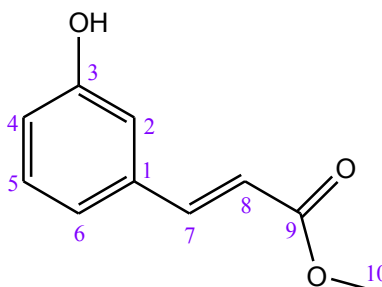
**Massenspektroskopie:**

HRP +EI (70 eV, 33-40 °C) m/z : [M<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: 166.06299 gef.: 166.06294

**Elementaranalyse:**

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (166.17 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 65.05 H: 6.07

gef.: C: 65.11 H: 6.29

**3-Hydroxyzimtsäuremethylester (50)**

Ansatzgrößen: 10 g (60.9 mmol) 3-Hydroxyzimtsäure

Reaktionszeit am Rückfluss: 4.5 Stunden

Ausbeute: 10.32 g (57.9 mmol, 96 %) eines weißen Pulvers

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.81 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10), 6.40 (d,  $^3J_{\text{HH}}(\text{trans}) = 16.0$  Hz, 1H, CH, H-8), 6.93 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ , 1.0 Hz, 1H, CH, H-4), 7.00 (s, 1H, Ph-OH), 7.03-7.08 (m, 2H, CH, H-2,6), 7.23 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, CH, H-5), 7.64 (d,  $^3J_{\text{HH}}(\text{trans}) = 16.0$  Hz, 1H, CH, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 52.0 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 114.6 (CH, C-2), 117.5 (CH, C-8), 117.8 (CH, C-4), 120.6 (CH, C-6), 130.1 (CH, C-5), 135.5 ( $\text{C}_q$ , C-1), 145.4 (CH, C-7), 156.4 ( $\text{C}_q$ , C-3), 168.3 ( $\text{C}_q$ , C-9).

### Massenspektroskopie:

HRP +EI (70 eV, 40-50 °C) m/z :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ : 178.06299 gef.: 166.06298

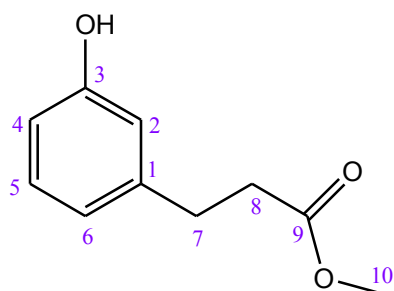
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (178.18  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 67.41 H: 5.66

gef.: C: 67.47 H: 5.84

**Schmelzpunkt:** 86 °C

### 3-(3-Hydroxyphenyl)propansäuremethylester (51)



Es wurden 10 g (56.12 mmol, 1 eq.) 3-Hydroxyzimtsäuremethylester in 65 ml Methanol vorgelegt, mit 7 ml (7.217 g, 144.14 mmol, ca. 2.5 eq.) Hydrazinhydrat versetzt und bis 40 °C erwärmt. Nach der portionierten Zugabe vom Katalysator, Palladium auf Kohle (10 % Pd), wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit 100 ml Eiswasser und 100 ml Diethylether versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die etherische Schicht nochmal mit Wasser gewaschen und die wässrige Schicht mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurden 6.8 g (37.74 mmol, 67 %) eines klaren gelblichen Öls gewonnen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.63 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8), 2.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 3.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10), 5.78 (br s, 1H, Ph-OH), 6.67-6.77 (m, 3H, CH, H-2,4,6), 7.09-7.18 (m, 1H, CH, H-5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 30.6 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 35.5 ( $\text{CH}_2$ , C-8), 51.8 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 113.3, 115.2, 120.2 (CH, C-2,4,6), 129.6 (CH, C-5), 142.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 155.9 ( $\text{C}_q$ , C-3), 174.2 ( $\text{C}_q$ , C-9).

**Massenspektroskopie:**

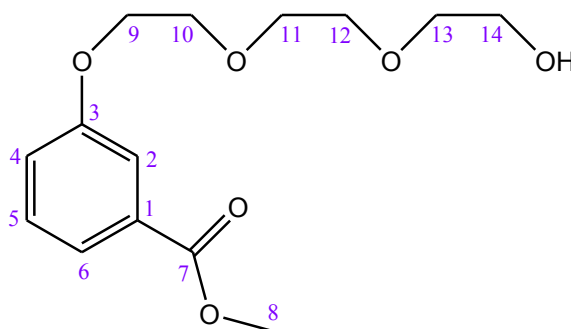
HRP +EI (70 eV, 40-50 °C) m/z :  $[M^+]^+$  ber. für  $C_{10}H_{12}O_3$ : 180.07864 gef.: 180.07878

**Elementaranalyse:**

$C_{10}H_{12}O_3$  (180.20 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 66.65 H: 6.71  
gef.: C: 66.93 H: 6.94

**Allgemeine Synthesevorschrift zur Veretherung von Phenolen mit Triethylenglykolmonotosylat**

1 eq. 3-Hydroxyphenylcarbonsäuremethylester wurde in ca. 200 ml trockenem Acetonitril gelöst und portionsweise mit 1.1 eq. Natriumhydrid versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 40 min am Rückfluss erhitzt. Danach erfolgte die Zugabe von 1 eq. Triethylenglykolmonotosylat und die Reaktionslösung wurde weitere 23 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde nochmal mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Brine und Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung lieferte das gewünschte Produkt.

**3-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzoesäuremethylester (41)**

Ansatzgrößen: 12.43 g (81.7 mmol) 3-Hydroxybenzoesäuremethylester, 3.6 g 60 %-igen Natriumhydrid im Mineralöl (2.16 g, 89.87 mmol), 24.87 g (81.7 mmol) Triethylenglykolmonotosylat

Säulenchromatographie:  $SiO_2$ , Cyclohexan/THF 3:1 → 2:1 → 1:1 (DC-Kontrolle: Cyclohexan/THF 2:1,  $R_f$  = 0.16)

Ausbeute: 10.53 g (37.04 mmol, 45 %) eines klaren gelblichen Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 2.45 (br s, 1H, OH), 3.57-3.62 (m, 2H,  $OCH_2$ , H-14), 3.65-3.75 (m, 6H,  $OCH_2$ , H-11,12,13), 3.83-3.87 (m, 2H,  $OCH_2$ , H-10), 3.88 (s, 3H,  $CH_3$ , H-8), 4.13-4.19 (m, 2H,  $OCH_2$ , H-9), 7.11 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{HH}$  = 2.5, 1.0 Hz, 1H, CH, H-4), 7.31 (t,  $^3J_{HH}$  = 8.0 Hz, 1H, CH, H-5), 7.55 (dd,  $^4J_{HH}$  = 2.5, 1.5 Hz, 1H, CH, H-2), 7.61 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.5, 1.0 Hz, 1H, CH, H-6).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 52.1 ( $\text{CH}_3$ , C-8), 61.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.5 ( $\text{OCH}_2$ , C-9), 69.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-10), 70.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.5 ( $\text{OCH}_2$ , C-14), 114.6 ( $\text{CH}$ , C-2), 120.1 ( $\text{CH}$ , C-4), 122.2 ( $\text{CH}$ , C-6), 129.4 ( $\text{CH}$ , C-5), 131.3 ( $\text{C}_q$ , C-1), 158.6 ( $\text{C}_q$ , C-3), 166.9 ( $\text{C}_q$ , C-7).

### Massenspektroskopie:

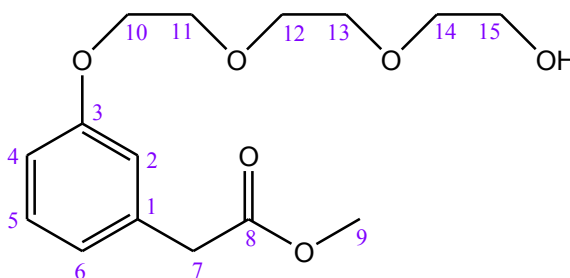
HRP +EI (70 eV, 48-58 °C)  $m/z$  :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ : 284.12599 gef.: 284.12591

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (284.31  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 59.14 H: 7.09

gef.: C: 59.43 H: 7.28

### 2-(3-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester (45)



Ansatzgrößen: 13.225 g (79.59 mmol) 2-(3-Hydroxyphenyl)essigsäuremethylester,  
3.5 g 60 %-igen Natriumhydrid im Mineralöl (2.1 g, 87.55 mmol),  
24.223 g (79.59 mmol) Triethylenglykolmonotosylat

Säulenchromatographie:  $\text{SiO}_2$ , n-Hexan/Essigester 1:1 ( $R_f = 0.16$ )  $\rightarrow$  n-Hexan/Essigester 1:2  $\rightarrow$  reines Essigester

Ausbeute: 10.37 g (34.76 mmol, 44 %) eines klaren gelblichen Öls

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.82 (br s, 1H, OH), 3.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 3.58-3.61 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-15), 3.64-3.73 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ , H-9,12,13,14), 3.81-3.85 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-11), 4.08-4.13 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-10), 6.78-6.87 (m, 3H, CH, H-2,4,6), 7.20 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, CH, H-5).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 41.1 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 52.0 ( $\text{CH}_3$ , C-9), 61.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-10), 69.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-11), 70.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-15), 113.2, 115.5, 121.7 (CH, C-2,4,6), 129.4 (CH, C-5), 135.2 ( $\text{C}_q$ , C-1), 158.7 ( $\text{C}_q$ , C-3), 171.8 ( $\text{C}_q$ , C-8).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$  :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_6$ : 299.1489 gef.: 299.1490,

$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NO}_6$ : 316.1755 gef.: 316.1756,

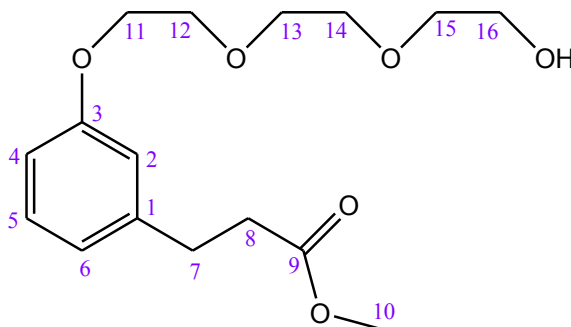
$[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Na}$ : 321.1309 gef.: 321.1310,

$[\text{M}+\text{K}]^+$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{K}$ : 337.1048 gef.: 337.1049

**Elementaranalyse:**

$C_{15}H_{22}O_6$  (298.33 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 60.39 H: 7.43

gef.: C: 60.48 H: 7.58

**3-(3-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propansäuremethylester (52)**

Ansatzgrößen: 6.5 g (36.07 mmol) 3-(3-Hydroxyphenyl)propansäuremethylester, 1.6 g 60 %-igen Natriumhydrid im Mineralöl (0.96 g, 40 mmol), 11 g (36.14 mmol) Triethylenglykolmonotosylat

Säulenchromatographie: SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Essigester 1:1, R<sub>f</sub> = 0.26

Ausbeute: 2.5 g (8 mmol, 22 %) eines gelben dickflüssigen Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>, H-8, OH), 2.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.57-3.62 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-16), 3.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H-10), 3.66-3.74 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, H-13,14,15), 3.81-3.86 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-12), 4.07-4.12 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-11), 6.71-6.80 (m, 3H, CH, H-2,4,6), 7.13-7.20 (m, 1H, CH, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 30.8 (CH<sub>2</sub>, C-7), 35.5 (CH<sub>2</sub>, C-8), 51.5 (CH<sub>3</sub>, C-10), 61.6 (OCH<sub>2</sub>), 67.1 (OCH<sub>2</sub>, C-11), 69.6 (OCH<sub>2</sub>, C-12), 70.2 (OCH<sub>2</sub>), 70.7 (OCH<sub>2</sub>), 72.4 (OCH<sub>2</sub>, C-16), 112.2, 114.7, 120.8 (CH, C-2,4,6), 129.4 (CH, C-5), 142.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 158.7 (C<sub>q</sub>, C-3), 173.2 (C<sub>q</sub>, C-9).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +p ESI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>: 313.1646 gef.: 313.1643,  
 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>6</sub>: 330.1911 gef.: 330.1910,  
 [M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>Na: 335.1465 gef.: 335.1464,  
 [M+K]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>K: 351.1204 gef.: 351.1204

**Elementaranalyse:**

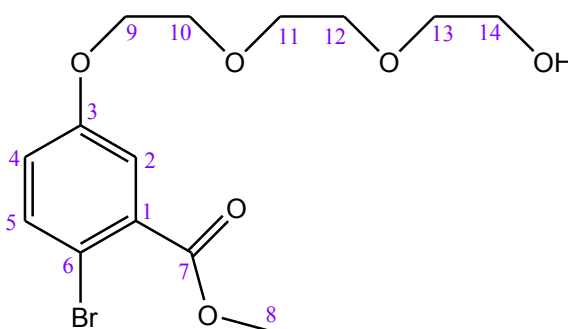
$C_{16}H_{24}O_6$  (312.36 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 61.52 H: 7.74

gef.: C: 61.10 H: 7.78

## Allgemeine Synthesevorschrift zur regioselektiven Bromierung von Aromaten

1.5 eq. HBr wurden in 100 ml Methanol vorgelegt und bis auf 0 °C mit Eis und Natriumchlorid gekühlt. Zu dieser Lösung wurde 1 eq. *tert*-Butylhydroperoxid gegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 1 eq. des entsprechenden Phenylcarbonsäuremethylesters, gelöst in 30 ml kaltem Methanol, versetzt, weitere 40 min bei 0 °C gerührt, bis auf Raumtemperatur gebracht und noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch einige Stunden am Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden nochmal mit Wasser und Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung, die das gewünschte Produkt lieferte.

### 2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzoesäuremethylester (42)



Ansatzgrößen: 6.215 ml 48 %-iger wässriger Lösung HBr (4.415 g, 54.58 mmol), ca. 5 ml 70 %-iger wässriger Lösung *tert*-Butylhydroperoxid (3.28 g, 36.39 mmol), 10.345 g (36.39 mmol) 3-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzoesäuremethylester

Reaktionszeit am Rückfluss: 13 Stunden

Säulenchromatographie: SiO<sub>2</sub>, MTBE/Petrolether 5:1 (DC-Kontrolle: reines MTBE, R<sub>f</sub> = 0.30)

Ausbeute: 5.81 g (16.01 mmol, 44 %) eines klaren gelblichen Öls

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.39 (s, 1H, OH), 3.57-3.61 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-14), 3.65-3.74 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, H-11,12,13), 3.82-3.86 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-10), 3.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H-8), 4.09-4.14 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-9), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 1H, CH, H-4), 7.32 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 1H, CH, H-2), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, CH, H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 52.5 (CH<sub>3</sub>, C-8), 61.6 (OCH<sub>2</sub>), 67.8 (OCH<sub>2</sub>, C-9), 69.4 (OCH<sub>2</sub>, C-10), 70.2 (OCH<sub>2</sub>), 70.8 (OCH<sub>2</sub>), 72.4 (OCH<sub>2</sub>, C-14), 112.2 (C<sub>q</sub>, C-6), 116.9 (CH, C-2), 119.6 (CH, C-4), 132.5 (C<sub>q</sub>, C-1), 135.0 (CH, C-5), 157.6 (C<sub>q</sub>, C-3), 166.3 (C<sub>q</sub>, C-7).

### Massenspektroskopie:

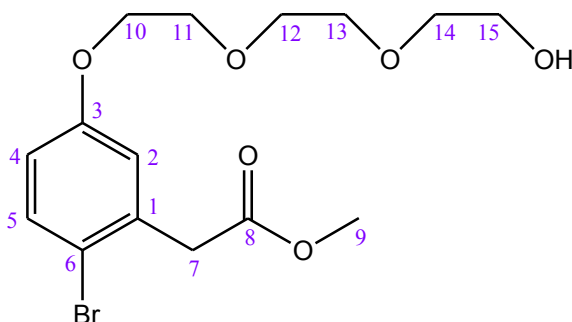
FTMS +p ESI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>BrO<sub>6</sub>: 363.0438 gef.: 363.0439,

[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>BrNO<sub>6</sub>: 380.0703 gef.: 380.0705,

$[M+Na]^+$  ber. für  $C_{14}H_{19}BrO_6Na$ : 385.0257 gef.: 385.0258,

$[M+K]^+$  ber. für  $C_{14}H_{19}BrO_6K$ : 400.9997 gef.: 400.9997

## 2-(2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester (46)



Ansatzgrößen: 5.3 ml 48 %-iger wässriger Lösung HBr (3.76 g, 46.5 mmol), 4.22 ml 70 %-iger wässriger Lösung *tert*-Butylhydroperoxid (2.78 g, 30.84 mmol), 9.2 g (30.84 mmol) 2-(3-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester

Reaktionszeit am Rückfluss: 20 Stunden

Säulenchromatographie: Aufgrund der DC- und NMR-Kontrolle wurde auf weitere säulenchromatographische Reinigung verzichtet. Das Produkt konnte direkt weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 11.9 g (29.66 mmol, 96 %) eines klaren gelblichen Öls

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 2.55 (br s, 1H, OH), 3.56-3.60 (m, 2H,  $OCH_2$ , H-15), 3.64-3.71 (m, 9H,  $CH_3$ ,  $OCH_2$ , H-9,12,13,14), 3.72 (s, 2H,  $CH_2$ , H-7), 3.80-3.84 (m, 2H,  $OCH_2$ , H-11), 4.05-4.09 (m, 2H,  $OCH_2$ , H-10), 6.70 (dd,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 3.0$  Hz, 1H, CH, H-4), 6.85 (d,  $^4J_{HH} = 3.0$  Hz, 1H, CH, H-2), 7.40 (d,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz, 1H, CH, H-5).

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 41.5 ( $CH_2$ , C-7), 52.1 ( $CH_3$ , C-9), 61.6 ( $OCH_2$ ), 67.5 ( $OCH_2$ , C-10), 69.5 ( $OCH_2$ , C-11), 70.2 ( $OCH_2$ ), 70.7 ( $OCH_2$ ), 72.4 ( $OCH_2$ , C-15), 115.1 (CH, C-4), 115.5 ( $C_q$ , C-6), 117.8 (CH, C-2), 133.2 (CH, C-5), 134.9 ( $C_q$ , C-1), 157.9 ( $C_q$ , C-3), 170.8 ( $C_q$ , C-8).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[M+H]^+$  ber. für  $C_{15}H_{22}BrO_6$ : 377.0594 gef.: 377.0589,

$[M+NH_4]^+$  ber. für  $C_{15}H_{25}BrNO_6$ : 394.0860 gef.: 394.0858,

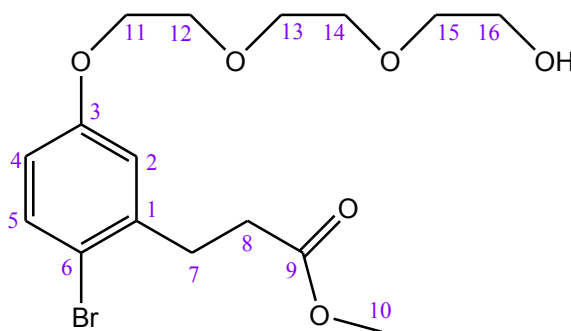
$[M+Na]^+$  ber. für  $C_{15}H_{21}BrO_6Na$ : 399.0414 gef.: 399.0412,

$[M+K]^+$  ber. für  $C_{15}H_{21}BrO_6K$ : 415.0153 gef.: 415.0153,

$[2xM+NH_4]^+$  ber. für  $C_{30}H_{46}Br_2NO_{12}$ : 770.1357 gef.: 770.1362,

$[2xM+Na]^+$  ber. für  $C_{30}H_{42}Br_2O_{12}Na$ : 775.0935 gef.: 775.0912



**3-(2-Brom-5-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propansäuremethylester (53)**

Ansatzgrößen: 1.29 ml 48 %-iger wässriger Lösung HBr (0.913 g, 11.28 mmol), 1.03 ml 70 %-iger wässriger Lösung *tert*-Butylhydroperoxid (0.678 g, 7.52 mmol), 2.35 g (7.52 mmol) 3-(3-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propansäuremethylester

Reaktionszeit am Rückfluss: 8 Stunden

Säulenchromatographie: SiO<sub>2</sub>, reines MTBE → MTBE/Aceton 1:1 → Aceton

Ausbeute: 2.07 g (5.29 mmol, 70 %) eines klaren gelblichen Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.01 (br s, 1H, OH), 2.63 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-8), 3.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.60-3.65 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-16), 3.66-3.76 (m, 9H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>, H-10,13,14,15), 3.82-3.87 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-12), 4.06-4.12 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-11), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 1H, CH, H-4), 6.83 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 1H, CH, H-2), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H, CH, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 31.6 (CH<sub>2</sub>, C-7), 33.8 (CH<sub>2</sub>, C-8), 51.7 (CH<sub>3</sub>, C-10), 61.7 (OCH<sub>2</sub>), 67.6 (OCH<sub>2</sub>, C-11), 69.6 (OCH<sub>2</sub>, C-12), 70.3 (OCH<sub>2</sub>), 70.8 (OCH<sub>2</sub>), 72.4 (OCH<sub>2</sub>, C-16), 114.4 (CH, C-4), 115.0 (C<sub>q</sub>, C-6), 116.8 (CH, C-2), 133.4 (CH, C-5), 140.7 (C<sub>q</sub>, C-1), 158.1 (C<sub>q</sub>, C-3), 173.0 (C<sub>q</sub>, C-9).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +c NSI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>BrO<sub>6</sub>: 391.0751 gef.: 391.0756,

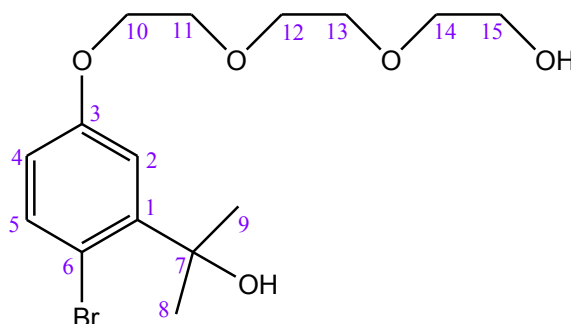
[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>BrNO<sub>6</sub>: 408.1016 gef.: 408.1022,

[M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>6</sub>Na: 413.0570 gef.: 413.0576

## Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von tertiären Alkoholen durch Grignard-Reaktion

1 eq. des entsprechenden 2-Bromphenylcarbonsäuremethylesters wurde in ca. 200 ml trockenem THF gelöst vorgelegt und mit Argon gespült. Die Reaktionslösung wurde tropfenweise innerhalb von 30 min mit 3.5 eq. Methylmagnesiumiodid (3 M Lösung in Diethylether) versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich bis zum Sieden und wurde zuerst bis auf Raumtemperatur gebracht und anschließend einige Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand auf Eiswasser/Eis gegossen, mit ausreichender Menge Ammoniumchlorid versetzt bis der Niederschlag sich komplett aufgelöst hatte und zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmal mit Wasser und Brine gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

### 2-(2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propan-2-ol (43)



Ansatzgrößen: 5.65 g (15.56 mmol) 2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzoesäuremethylester, 18.15 ml (54.46 mmol) Methylmagnesiumiodid (3 M Lösung in Diethylether)

Reaktionszeit am Rückfluss: 6 Stunden

Säulenchromatographie:  $\text{SiO}_2$ , Petrolether /Aceton 1:1,  $R_f = 0.48$

Ausbeute: 3.5 g (9.64 mmol, 62 %) eines klaren gelben zähflüssigen Öls

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.68 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-8,9), 3.06 (br s, 2H, OH), 3.54-3.59 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-15), 3.62-3.71 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ , H-12,13,14), 3.77-3.82 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-11), 4.05-4.09 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-10), 6.61 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz, 1H, CH, H-4), 7.31 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz, 1H, CH, H-2), 7.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1H, CH, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.0 ( $\text{CH}_3$ , C-8,9), 61.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-10), 69.5 ( $\text{OCH}_2$ , C-11), 70.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-15), 73.2 ( $\text{C}_q$ , C-7), 110.7 ( $\text{C}_q$ , C-6), 113.9 (CH, C-4), 114.4 (CH, C-2), 135.4 (CH, C-5), 147.6 ( $\text{C}_q$ , C-1), 157.9 ( $\text{C}_q$ , C-3).

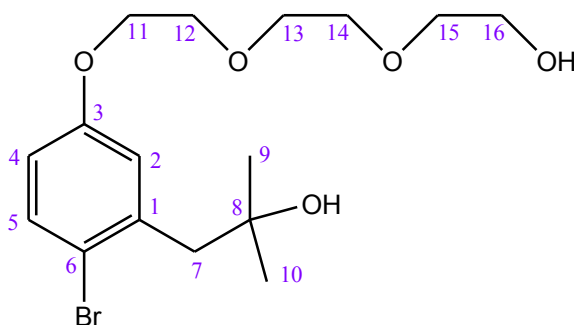
### Massenspektroskopie:

HRP +EI (70 eV, 60-65 °C) m/z :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrO}_5$ : 362.07289 gef.: 362.07295

**Elementaranalyse:**

$C_{15}H_{23}BrO_5$  (363.24 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 49.60 H: 6.38 Br: 22.00

gef.: C: 50.41 H: 6.58 Br: 22.22

**1-(2-Brom-5-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-2-methylpropan-2-ol (47)**

Ansatzgrößen: 11.107 g (29.44 mmol) 2-(2-Brom-5-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)-ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester, 34.35 ml (103.04 mmol) Methylmagnesiumiodid (3 M Lösung in Diethylether)

Reaktionszeit am Rückfluss: 4 Stunden

Säulenchromatographie: SiO<sub>2</sub>, n-Hexan/Aceton 1:1 (R<sub>f</sub> = 0.33)

Ausbeute: 5.88 g (15.59 mmol, 53 %) eines klaren gelben Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-9,10), 2.57 (br s, 2H, OH), 2.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.55-3.59 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-16), 3.63-3.70 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, H-13,14,15), 3.79-3.83 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-12), 4.06-4.10 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-11), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 1H, CH, H-4), 6.94 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 1H, CH, H-2), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, CH, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 29.3 (CH<sub>3</sub>, C-9,10), 47.9 (CH<sub>2</sub>, C-7), 61.5 (OCH<sub>2</sub>), 67.5 (OCH<sub>2</sub>, C-11), 69.6 (OCH<sub>2</sub>, C-12), 70.2 (OCH<sub>2</sub>), 70.7 (OCH<sub>2</sub>), 71.6 (C<sub>q</sub>, C-8), 72.4 (OCH<sub>2</sub>, C-16), 114.5 (CH, C-4), 116.6 (C<sub>q</sub>, C-6), 118.4 (CH, C-2), 133.3 (CH, C-5), 138.6 (C<sub>q</sub>, C-1), 157.5 (C<sub>q</sub>, C-3).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +p ESI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>BrO<sub>5</sub>: 377.0958 gef.: 377.0964,

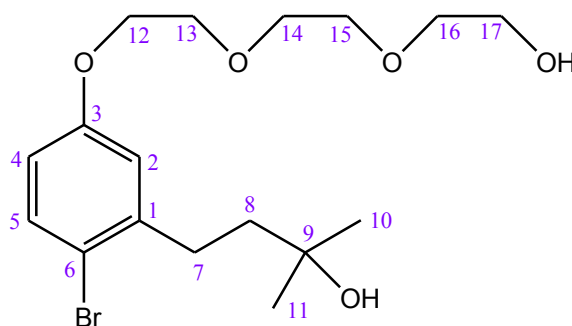
[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>BrNO<sub>5</sub>: 394.1224 gef.: 394.1224,

[M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>5</sub>Na: 399.0778 gef.: 399.0779,

[M+K]<sup>+</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>5</sub>K: 415.0517 gef.: 415.0519

FTMS +p ESI m/z : [M-H]<sup>-</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>BrO<sub>5</sub>: 375.0813 gef.: 375.0786,

[M+Cl]<sup>-</sup> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>5</sub>Cl: 411.0579 gef.: 411.0551

**4-(2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-2-methylbutan-2-ol (54)**

Ansatzgrößen: 2 g (5.11 mmol) 3-(2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-propansäuremethylester, 6 ml (17.88 mmol) Methylmagnesiumiodid (3 M Lösung in Diethylether)

Reaktionszeit am Rückfluss: 4 Stunden

Säulenchromatographie: SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan /Aceton 1:1, R<sub>f</sub> = 0.37

Ausbeute: 1.62 g (4.14 mmol, 81 %) eines klaren gelben Öls

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-10,11), 1.68-1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-8), 2.22 (s, 2H, OH), 2.71-2.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.58-3.62 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-17), 3.66-3.74 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, H-14,15,16), 3.80-3.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-13), 4.06-4.10 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-12), 6.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 1H, CH, H-4), 6.81 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 1H, CH, H-2), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 1H, CH, H-5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 29.1 (CH<sub>3</sub>, C-10,11), 31.4 (CH<sub>2</sub>, C-7), 43.9 (CH<sub>2</sub>, C-8), 61.6 (OCH<sub>2</sub>), 67.5 (OCH<sub>2</sub>, C-12), 69.6 (OCH<sub>2</sub>, C-13), 70.3 (OCH<sub>2</sub>), 70.7 (OCH<sub>2</sub>), 70.8 (C<sub>q</sub>, C-9), 72.5 (OCH<sub>2</sub>, C-17), 113.8 (CH, C-4), 115.0 (C<sub>q</sub>, C-6), 116.6 (CH, C-2), 133.2 (CH, C-5), 142.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 158.1 (C<sub>q</sub>, C-3).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +c NSI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>BrO<sub>5</sub>: 391.1115 gef.: 391.1120,

[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>BrNO<sub>5</sub>: 408.1380 gef.: 408.1386,

[M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>5</sub>Na: 413.0934 gef.: 413.0940,

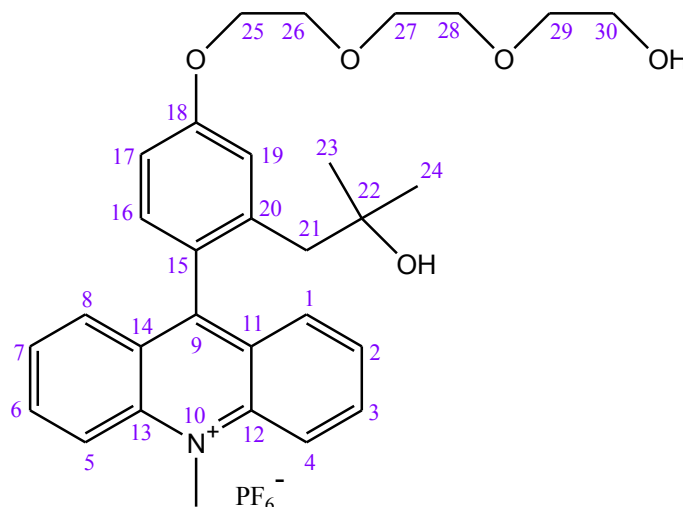
[M+K]<sup>+</sup> ber. für C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>5</sub>K: 429.0673 gef.: 429.0679

**Elementaranalyse:**

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>5</sub> (391.30 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 52.18 H: 6.95 Br: 20.42

gef.: C: 52.05 H: 6.70 Br: 20.07

**9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (48)**



5.75 g (15.24 mmol, 1 eq.) 1-(2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-phenyl)-2-methylpropan-2-ol, gelöst in 150 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^{\circ}\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu der klaren gelben Lösung wurden 28.6 ml (45.72 mmol, 3 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 30 min unter ständigen Rühren zugespritzt. (Vorsicht! Bei zu wenig THF wird die Reaktionslösung fest!) Die klare orange Reaktionslösung wurde noch 30 min weiter gerührt und anschließend mit 3.19 g (15.24 mmol, 1 eq.) 10-Methylacridin-9(10H)-on, gelöst in 200 ml trockenem THF, tropfenweise versetzt. Es entstand eine purpurrote Suspension, deren Farbe nach und nach an der Intensität verlor und am Ende der Reaktion orange wurde. Nach einer Stunde wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Raumtemperatur weiter gerührt. Des Weiteren erfolgte die Zugabe von 5 ml Wasser bis die Lösung klar geworden war und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform/Aceton/Wasser 3:1:1 aufgenommen, mit Eisessig angesäuert, auf Kieselgel aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , reines Chloroform). Dabei wurden die Verunreinigungen von der Säule runter gespült und das Produkt am Start geblieben. Das Produkt mitsamt Kieselgel wurde vom Start entnommen, in Wasser aufgenommen und mit  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  9:1 extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde nochmal säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.05g,  $R_f = 0.16$ ), die Produktfraktionen gesammelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Diethylether und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Diethyletherextrakt diente den Reinigungszwecken und wurde entsorgt. Der Dichlormethan-Extrakt wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es wurden 3.05 g (4.8 mmol, 31.5 %) des entsprechenden Acridiniumhexafluorophosphats isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 0.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 2.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.82 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 1H, OH), 3.51-3.55 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-29), 3.59-3.67 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-28,30), 3.68-3.73 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-27), 3.86-3.91 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-26), 4.25-4.30 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-25), 4.82 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.12 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-17), 7.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.39 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$

Hz, 1H, CH, H-19), 7.81 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.7, 6.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 0.8$  Hz, 2H, CH, H-2,7), 8.04 (dd,  $^3J_{HH} = 8.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.35 (ddd,  $^3J_{HH} = 9.2, 6.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.57 (d,  $^3J_{HH} = 9.2$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 29.8 ( $\text{CH}_3$ , C-23,24), 39.5 ( $\text{N-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 61.9 ( $\text{OCH}_2$ , C-30), 68.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-25), 70.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-26), 71.0 ( $\text{OCH}_2$ , C-28), 71.3 ( $\text{C}_q$ , C-22), 71.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-27), 73.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-29), 113.5 (CH, C-17), 119.1 (CH, C-19), 119.3 (CH, C-4,5), 127.0 ( $\text{C}_q$ , C-15), 127.7 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.3 (CH, C-2,7), 131.7 (CH, C-1,8), 132.8 (CH, C-16), 139.4 (CH, C-3,6), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-20), 142.6 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 160.7 ( $\text{C}_q$ , C-9), 163.5 ( $\text{C}_q$ , C-18).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[\text{M}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{NO}_5$ : 490.2588 gef.: 490.2584

### Elementaranalyse:

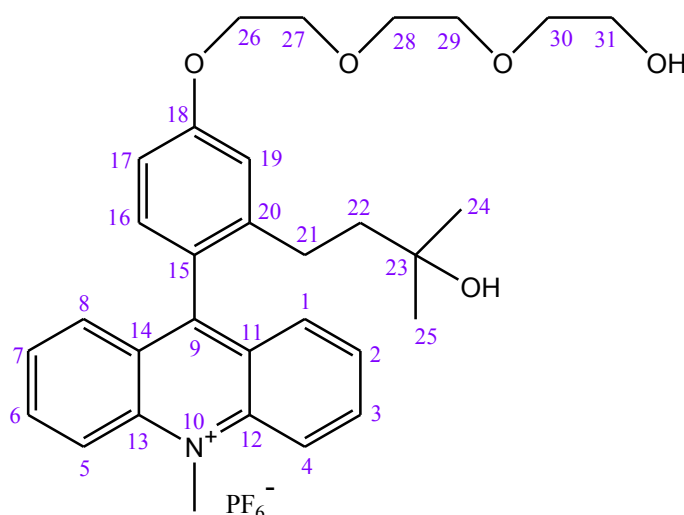
$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NO}_5 \text{ P}$  (635.57  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 56.69 H: 5.71 N: 2.20

gef.: C: 56.12 H: 6.06 N: 1.76

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 258.00, 358.00, 432.00 nm

### 9-{2-(3-Hydroxy-3-methylbutyl)-4-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (55)



1.627 g (4.16 mmol, 1 eq.) 4-(2-Brom-5-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-2-methylbutan-2-ol, gelöst in 100 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^\circ\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu der farblosen klaren Lösung wurden 8.5 ml (13.6 mmol, 3.27 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) langsam zugespritzt. Die klare gelbe Reaktionslösung wurde noch 40 min weiter gerührt und anschließend mit 0.826 g (3.95 mmol, 0.95

eq.) 10-Methylacridin-9(10*H*)-on, gelöst in 100 ml trockenem THF, tropfenweise versetzt. Es entstand eine orange gefärbte Suspension, die am Ende der Reaktion zu einer trüben gelblichen Lösung wurde. Nach eine Stunde wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 14 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach der Zugabe von 4 ml Wasser wurde der ausgefallene Niederschlag (LiOH) abfiltriert, mit THF ausgewaschen und entsorgt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 40ml:20ml:10ml:0.05g, R<sub>f</sub> = 0.15), die Produktfraktionen gesammelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 0.856 g (1.32 mmol, 33 %) des entsprechenden Acridiniumhexafluorophosphats als klarer orange gefärbter Harz isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**: 0.67 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-24,25), 1.37-1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-22), 1.99 (s, 1H, OH), 2.11-2.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-21), 2.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 1H, OH), 3.50-3.56 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-30), 3.58-3.62 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-31), 3.62-3.66 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-29), 3.67-3.73 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-28), 3.86-3.91 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-27), 4.24-4.31 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-26), 4.83 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, CH, H-17), 7.14-7.20 (m, 2H, CH, H-16,19), 7.85 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7, 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, CH, H-2,7), 7.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.38 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3, 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, 2H, CH, H-4,5).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN), **M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**: 28.8 (CH<sub>3</sub>, C-24,25), 29.1 (CH<sub>2</sub>, C-21), 39.6 (N-CH<sub>3</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>, C-22), 61.9 (OCH<sub>2</sub>, C-31), 68.7 (OCH<sub>2</sub>, C-26), 69.8 (OCH<sub>2</sub>, C-27), 70.2 (OCH<sub>2</sub>, C-29), 71.0 (OCH<sub>2</sub>, C-28), 71.4 (C<sub>q</sub>, C-23), 73.3 (OCH<sub>2</sub>, C-30), 113.2 (CH, C-17), 116.5 (CH, C-19), 119.5 (CH, C-4,5), 125.6 (C<sub>q</sub>, C-15), 127.8 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.8 (CH, C-2,7), 131.1 (CH, C-1,8), 132.0 (CH, C-16), 139.7 (CH, C-3,6), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 144.4 (C<sub>q</sub>, C-20), 161.4 (C<sub>q</sub>, C-9), 163.2 (C<sub>q</sub>, C-18).

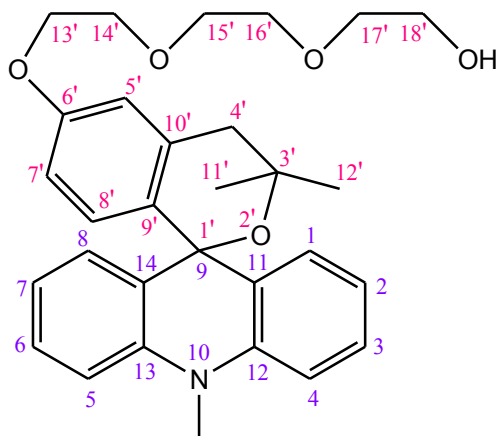
### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>5</sub>: 504.2745 gef.: 504.2746

### UV-Vis-Spektroskopie:

λ<sub>max</sub> (Acetonitril) = 260.00, 360.00, 427.00 nm

**3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (49)**



3 g (4.72 mmol) 9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat wurden in 10 ml Wasser aufgelöst und zweimal mit je 10 ml  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  9:1 extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Diethylether/ $\text{Et}_3\text{N}$  9:1,  $R_f = 0.64$ ) lieferte 2.02 g (4.13 mmol, 88 %) des Acridans.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-11',12'), 2.52 (br s, 1H, OH), 2.85 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.58 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.61-3.65 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-18'), 3.69-3.77 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ , H-15',16',17'), 3.86-3.91 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-14'), 4.13-4.19 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-13'), 6.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.76 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-5'), 6.84-6.90 (m, 3H, CH, H-3,6,8'), 7.05-7.11 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.24-7.30 (m, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.5 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 33.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 42.0 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 61.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-13'), 69.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-14'), 70.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-18'), 72.5 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 75.9 (spiro C, C-9/1'), 112.4 (CH, C-1,8), 112.5 (CH, C-7'), 113.8 (CH, C-5'), 119.6 (CH, C-3,6), 127.5 (CH, C-2,7), 128.1 (CH, C-4,5), 129.1 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 130.2 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 130.6 (CH, C-8'), 136.6 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 157.4 ( $\text{C}_q$ , C-6').

**Massenspektroskopie:**

FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{NO}_5$ : 490.2588 gef.: 490.2584

**UV-Vis-Spektroskopie:**

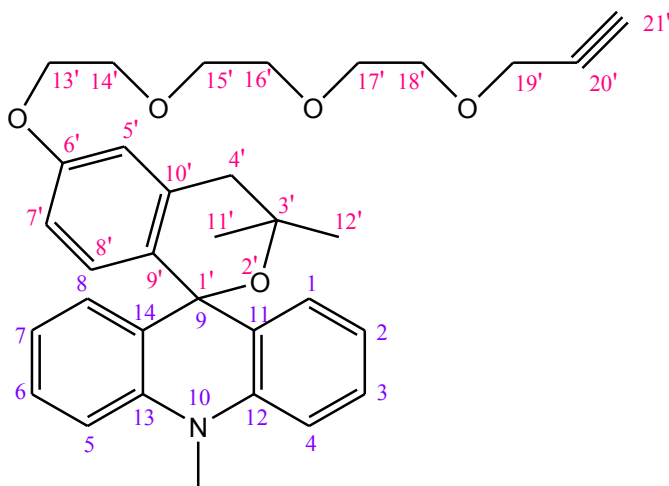
$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 284.00, 316.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Methanol) = 285.50, 317.50 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril/ Methanol 4:1) = 284.00, 316.00 nm

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril/ Methanol 4:2) = 284.00, 316.00 nm



**3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-propargyloxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (71)**


Zu den 2.018 g (4.12 mmol, 1 eq.) 3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman], gelöst in 25 ml trockenem THF, wurden bei 0 °C unter Argonatmosphäre 0.231 g 60 %-igen Natriumhydrid im Mineralöl (0.138 g, 5.77 mmol, 1.4 eq.) portionsweise gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 0 °C gerührt, mit 0.46 ml 80 %-iger Lösung Propargylbromid in Toluol (0.37 ml, 0.49 g, 4.12 mmol, 1 eq.) versetzt, und 2 Stunden bei 0 °C weiter gerührt. Des Weiteren wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und 20 Stunden bei Raumtemperatur reagieren lassen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmal mit Brine gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das gewonnene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.05g,  $R_f = 0.48$ ), die Produktfraktionen gesammelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurden 2.03 g des Produktes in Form eines Gemisches Acridan/Acridiniumsals (80:20) isoliert. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Chloroform/ $\text{Et}_3\text{N}$  95:5,  $R_f = 0.57$ ) lieferte 1.95 g (3.7 mmol, 90 %) des Spiroacridans.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.18 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-11',12'), 2.43 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1H, CH, H-21'), 2.86 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.58 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.68-3.73 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ , H-15',16',17'), 3.74-3.78 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-18'), 3.86-3.90 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-14'), 4.14-4.18 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-13'), 4.21 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-19'), 6.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.76 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-5'), 6.84-6.91 (m, 3H, CH, H-3,6,8'), 7.05-7.12 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.25-7.31 (m, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.5 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 33.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 42.0 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 58.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-19'), 67.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-13'), 69.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-14'), 70.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-18'), 70.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 72.5 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 74.5 (CH, C-21'), 75.8 (spiro C, C-9/1'), 79.6 ( $\text{C}_q$ , C-20'), 112.4 (CH, C-1,8), 112.5 (CH, C-7'), 113.8 (CH, C-5'), 119.6 (CH, C-3,6), 127.5 (CH, C-2,7), 128.1 (CH, C-4,5), 129.1 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 130.1 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 130.5 (CH, C-8'), 136.6 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 157.5 ( $\text{C}_q$ , C-6').

**Massenspektroskopie:**

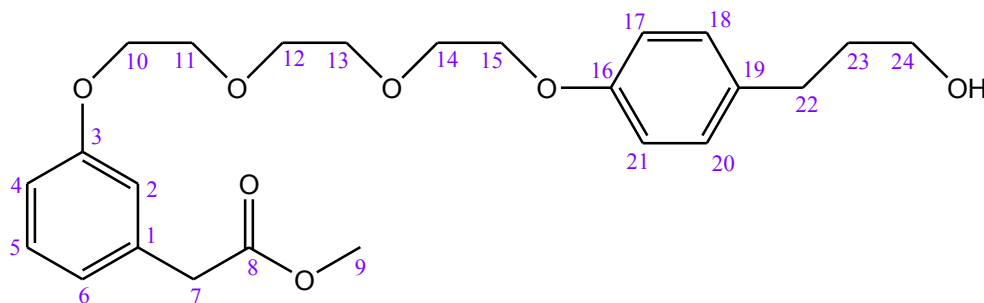
FTMS +c NSI  $m/z$  :  $[M+H]^+$  ber. für  $C_{33}H_{38}NO_5$ : 528.2745 gef.: 528.2736

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\max}$  (Acetonitril) = 285.50, 317.50 nm

### 2-(3-(2-(2-(2-(4-(3-Hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester

(60)



4.5 g (27.08 mmol, 1.1 eq.) 2-(3-Hydroxyphenyl)essigsäuremethylester wurden in 130 ml trockenem Acetonitril gelöst und portionsweise mit 1.2 g 60 %-igen Natriumhydrid im Mineralöl (0.72 g, 30 mmol, 1.2 eq.) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 40 min am Rückfluss erhitzt. Die grau gewordene Emulsion wurde leicht abgekühlt, nochmal mit Argon gespült und mit 10.74 g (24.5 mmol, 1 eq.) 3-(4-(2-(2-(2-Tosyloxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propan-1-ol tropfenweise innerhalb von 30-40 min versetzt. Danach wurde die Reaktionslösung weitere 18 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde nochmal mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Brine und Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung ( $SiO_2$ , Cyclohexan/Essigester 1:1,  $R_f$  = 0.22) lieferte 7.82 g (18.08 mmol, 74 %) eines klaren farblosen dickflüssigen Öls.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 1.78-1.87 (m, 2H,  $CH_2$ , H-23), 1.88 (s, 1H, OH), 2.58-2.65 (m, 2H,  $CH_2$ , H-22), 3.57 (s, 2H,  $CH_2$ , H-7), 3.63 (t,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz, 2H,  $CH_2$ , H-24), 3.67 (s, 3H,  $CH_3$ , H-9), 3.74 (s, 4H,  $OCH_2$ , H-12,13), 3.82-3.87 (m, 4H,  $OCH_2$ , H-11,14), 4.07-4.13 (m, 4H,  $OCH_2$ , H-10,15), 6.79-6.87 (m, 5H, CH, H-2,4,6,17,21), 7.05-7.10 (m, 2H, CH, H-18,20), 7.21 (t,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz, 1H, CH, H-5).

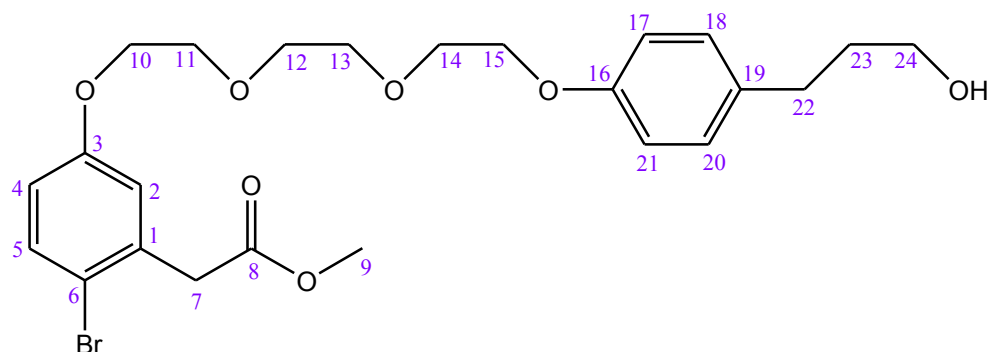
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 31.0 ( $CH_2$ , C-22), 34.3 ( $CH_2$ , C-23), 41.1 ( $CH_2$ , C-7), 52.0 ( $CH_3$ , C-9), 62.0 ( $CH_2$ , C-24), 67.2, 67.3 ( $OCH_2$ , C-10,15), 69.6, 69.7 ( $OCH_2$ , C-11,14), 70.7, 70.7 ( $OCH_2$ , C-12,13), 113.1 (CH, C-4), 114.4 (CH, C-17,21), 115.6 (CH, C-2), 121.7 (CH, C-6), 129.2 (CH, C-18,20), 129.4 (CH, C-5), 134.0 ( $C_q$ , C-19), 135.2 ( $C_q$ , C-1), 156.8 ( $C_q$ , C-16), 158.8 ( $C_q$ , C-3), 171.8 ( $C_q$ , C-8).

### Elementaranalyse:

$C_{24}H_{32}O_7$  (432.51  $g \cdot mol^{-1}$ ): ber.: C: 66.65 H: 7.46

gef.: C: 66.39 H: 7.56

**2-(2-Brom-5-(2-(2-(2-(4-(3-hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-essigsäuremethylester (61)**



Es wurden 3.03 ml 48 %-iger wässriger Lösung HBr (2.153 g, 26.61 mmol, 1.5 eq.) in 100 ml Methanol vorgelegt und bis auf 0 °C mit Eis und Natriumchlorid gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 2.43 ml 70 %-iger wässriger Lösung *tert*-Butylhydroperoxid (1.6 g, 17.74 mmol, 1 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 7.647 g (17.74 mmol, 1 eq.) 2-(3-(2-(2-(2-(4-(3-Hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)-ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester, gelöst in 30 ml kaltem Methanols, versetzt, weitere 40 min bei 0 °C gerührt, bis auf Raumtemperatur gebracht und noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden am Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden nochmal mit Wasser und Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, MTBE/n-Hexan 5:1, DC-Kontrolle: reines MTBE, R<sub>f</sub> = 0.33), die 6.8 g (13.3 mmol, 75 %) eines klaren gelblichen Öls lieferte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.67 (br s, 1H, OH), 1.78-1.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-23), 2.59-2.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-22), 3.64 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-24), 3.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H-9), 3.72 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7), 3.73 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-12,13), 3.82-3.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-11,14), 4.06-4.11 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-10,15), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 1H, CH, H-4), 6.79-6.85 (m, 2H, CH, H-17,21), 6.86 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 1H, CH, H-2), 7.05-7.10 (m, 2H, CH, H-18,20), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, CH, H-5).

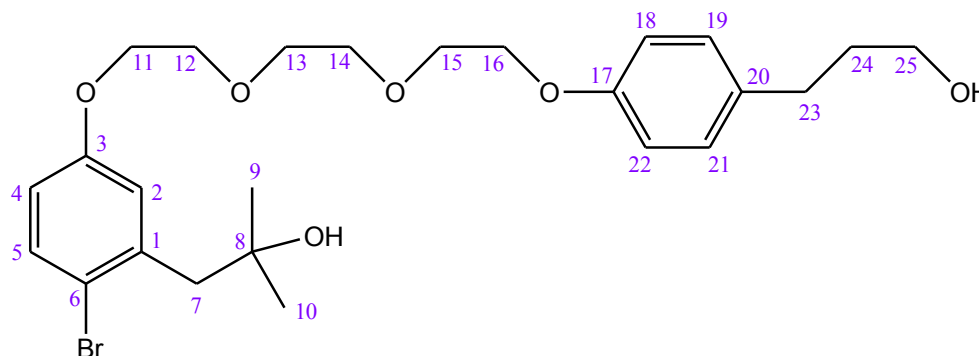
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 31.1 (CH<sub>2</sub>, C-22), 34.3 (CH<sub>2</sub>, C-23), 41.5 (CH<sub>2</sub>, C-7), 52.1 (CH<sub>3</sub>, C-9), 62.1 (CH<sub>2</sub>, C-24), 67.4, 67.6 (OCH<sub>2</sub>, C-10,15), 69.6, 69.8 (OCH<sub>2</sub>, C-11,14), 70.8, 70.8 (OCH<sub>2</sub>, C-12,13), 114.5 (CH, C-17,21), 115.1 (CH, C-4), 115.5 (C<sub>q</sub>, C-6), 117.9 (CH, C-2), 129.2 (CH, C-18,20), 133.2 (CH, C-5), 134.0 (C<sub>q</sub>, C-19), 134.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 156.9 (C<sub>q</sub>, C-16), 158.1 (C<sub>q</sub>, C-3), 170.8 (C<sub>q</sub>, C-8).

**Elementaranalyse:**

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>BrO<sub>7</sub> (511.40 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 56.37 H: 6.11 Br: 15.62

gef.: C: 56.73 H: 6.03 Br: 14.57

### 3-(4-(2-(2-(2-(4-Brom-3-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propan-1-ol (62)



Es wurden 6.42 g (12.55 mmol, 1 eq.) 2-(2-Brom-5-(2-(2-(2-(4-(3-hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)essigsäuremethylester in 270 ml trockenem THF gelöst vorgelegt und mit Argon gespült. Die klare intensiv gelbe Lösung wurde tropfenweise innerhalb von 30 min mit 15 ml (43.93 mmol, 3.5 eq.) Methylmagnesiumiodid (3 M Lösung in Diethylether) versetzt. Die schneeweiß gewordene Suspension wurde bis auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend 4 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand auf Eiswasser/Eis gegossen, mit ausreichender Menge Ammoniumchlorid versetzt bis der Niederschlag sich komplett aufgelöst hatte, und zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmal mit Wasser und Brine gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , n-Hexan/Aceton 1.5:1,  $R_f = 0.4$ ). Es wurden 3.9 g (7.63 mmol, 61 %) eines klaren gelben Öls isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.26 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-9,10), 1.73 (br s, 2H, OH), 1.79-1.88 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-24), 2.59-2.66 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-23), 2.94 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7), 3.64 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-25), 3.73 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-13,14), 3.82-3.86 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-12,15), 4.06-4.11 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-11,16), 6.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz, 1H, CH, H-4), 6.80-6.85 (m, 2H, CH, H-18,22), 6.93 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz, 1H, CH, H-2), 7.06-7.10 (m, 2H, CH, H-19,21), 7.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1H, CH, H-5).

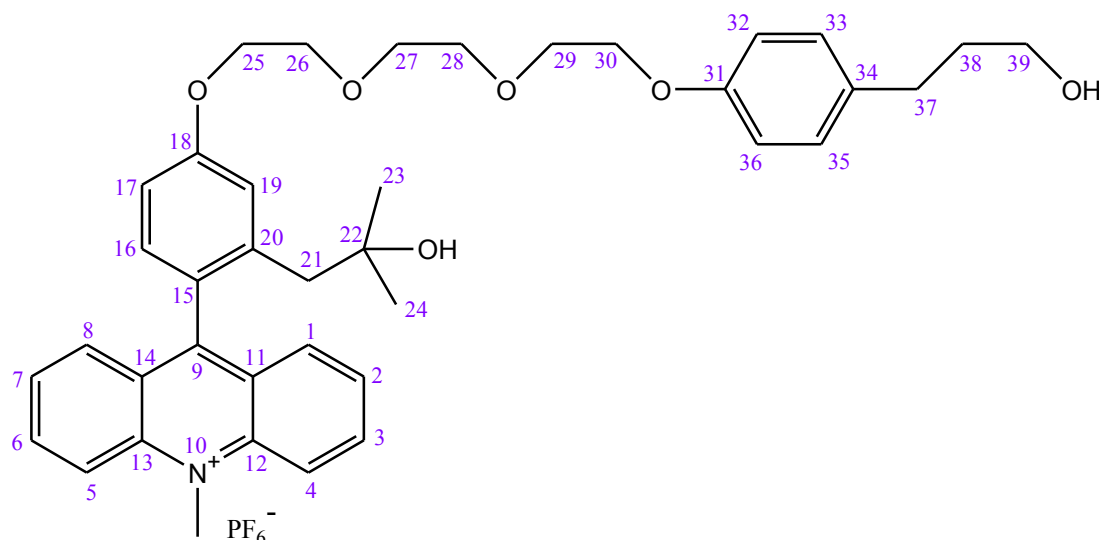
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.4 ( $\text{CH}_3$ , C-9,10), 31.1 ( $\text{CH}_2$ , C-23), 34.3 ( $\text{CH}_2$ , C-24), 48.0 ( $\text{CH}_2$ , C-7), 62.1 ( $\text{CH}_2$ , C-25), 67.4, 67.5 ( $\text{OCH}_2$ , C-11,16), 69.6, 69.8 ( $\text{OCH}_2$ , C-12,15), 70.8, 70.8 ( $\text{OCH}_2$ , C-13,14), 71.7 ( $\text{C}_q$ , C-8), 114.5 (CH, C-18,22), 114.6 (CH, C-4), 116.5 ( $\text{C}_q$ , C-6), 118.4 (CH, C-2), 129.2 (CH, C-19,21), 133.4 (CH, C-5), 134.0 ( $\text{C}_q$ , C-20), 138.5 ( $\text{C}_q$ , C-1), 156.9 ( $\text{C}_q$ , C-17), 157.7 ( $\text{C}_q$ , C-3).

#### Elementaranalyse:

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrO}_6$  (511.45  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 58.71 H: 6.90 Br: 15.62

gef.: C: 58.65 H: 6.81 Br: 15.55

**9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-(4-(3-hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (63)**



3.78 g (7.39 mmol, 1 eq.) 3-(4-(2-(2-(2-(4-Brom-3-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propan-1-ol, gelöst in 130 ml trockenem THF, wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und bis  $-78^{\circ}\text{C}$  (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu der klaren fast farblosen Lösung wurden 13.85 ml (22.17 mmol, 3 eq.) n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) innerhalb von 1 Stunde unter einem intensiven ununterbrochenen Rühren zugespritzt. (Vorsicht! Bei zu schneller Zugabe von n-Butyllithium wird die Reaktionslösung fest!) Die entstandene gelbe geleeartige Reaktionsmasse wurde weitere 30 min gerührt und anschließend mit 1.55 g (7.4 mmol, 1 eq.) 10-Methylacridin-9(10H)-on, gelöst in 170 ml trockenem THF, tropfenweise versetzt. Es entstand eine tief orange gefärbte Suspension, die am Ende der Reaktion zu einer trüben orangen Lösung wurde. Nach anderthalb Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 4 Tage bei Raumtemperatur weiter gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 5 ml Wasser und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und zweimal mit Wasser und Brine gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Nach den zwei aufeinander folgenden säulenchromatographischen Reinigungen ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.05g ( $R_f = 0.33$ ), dann Acetonitril/Wasser/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  80ml:2ml:0.1g ( $R_f = 0.33$ )) wurden die Produktfraktionen gesammelt, bis zur Trockne eingengt, in Wasser aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 1.07 g (1.39 mmol, 19 %) des entsprechenden Acridiniumhexafluorophosphats als schaumartiger orange Feststoff isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 0.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 1.65-1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-38), 2.15 (s, 1H, OH), 2.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.51-2.61 (m, 3H, OH,  $\text{CH}_2$ , H-37), 3.43-3.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-39), 3.67-3.74 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-27,28), 3.77-3.82 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-29), 3.86-3.91 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-26), 4.06-4.10 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-30), 4.24-4.29 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-25), 4.81 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.81-6.85 (m, 2H, CH, H-32,36), 7.07-7.13 (m, 3H, CH, H-17,33,35), 7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.38 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-19), 7.80 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 2H, CH, H-2,7), 8.03 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.34 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 29.8 ( $\text{CH}_3$ , C-23,24), 31.7 ( $\text{CH}_2$ , C-37), 35.4 ( $\text{CH}_2$ , C-38), 39.4 ( $\text{N-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 61.8 ( $\text{CH}_2$ , C-39), 68.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-30), 68.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-25), 70.2, 70.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-26,29), 71.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-27,28), 71.4 ( $\text{C}_q$ , C-22), 113.5 ( $\text{CH}$ , C-17), 115.2 ( $\text{CH}$ , C-32,36), 119.1 ( $\text{CH}$ , C-19), 119.3 ( $\text{CH}$ , C-4,5), 126.9 ( $\text{C}_q$ , C-15), 127.6 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.3 ( $\text{CH}$ , C-2,7), 130.2 ( $\text{CH}$ , C-33, 35), 131.7 ( $\text{CH}$ , C-1,8), 132.8 ( $\text{CH}$ , C-16), 135.5 ( $\text{C}_q$ , C-34), 139.3 ( $\text{CH}$ , C-3,6), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-20), 142.5 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 157.8 ( $\text{C}_q$ , C-31), 160.7 ( $\text{C}_q$ , C-9), 163.5 ( $\text{C}_q$ , C-18).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{NO}_6$ : 624.3320 gef.: 624.3311,

$[\text{M}^+-\text{H}^++\text{Na}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{Na}$ : 646.3139 gef.: 646.3134,

$[\text{M}^+-\text{H}^++\text{K}^+]^+$  ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{K}$ : 662.2878 gef.: 662.2874

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{NO}_6\text{P}$  (769.75  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 60.85 H: 6.02 N: 1.82

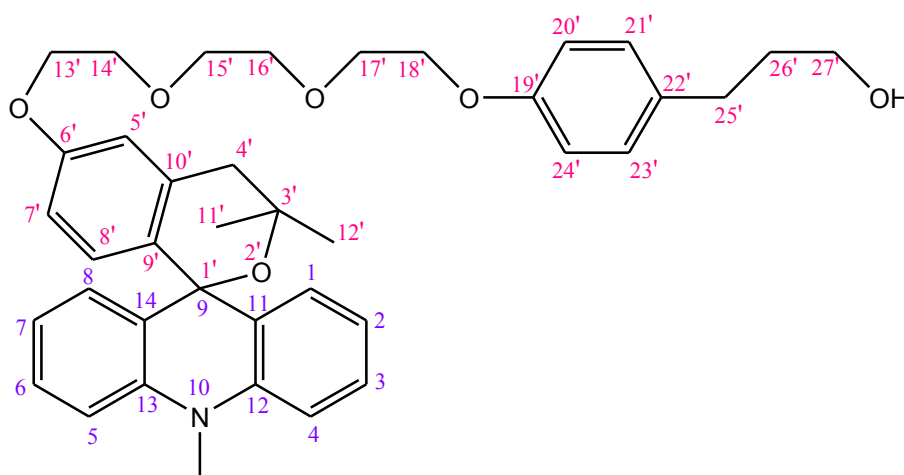
gef.: C: 61.13 H: 6.09 N: 1.58

**Schmelzpunkt:** 55 °C

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 260.50, 359.50, 433.50 nm

### 3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-(4-(3-hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (64)



1.015 g (1.32 mmol) 9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-(4-(3-hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat wurden in 10 ml Wasser aufgelöst und zweimal mit je 10 ml  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  9:1 extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die darauffolgende

säulenchromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Chloroform/ $\text{Et}_3\text{N}$  9:1,  $R_f = 0.65$ ) lieferte 0.817 g (1.31 mmol, 99 %) des entsprechenden Spiroacridans als klares dunkelgelbes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-11',12'), 1.51 (br s, 1H, OH), 1.79-1.88 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-26'), 2.60-2.66 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-25'), 2.85 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.58 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.63 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-27'), 3.77 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-15',16'), 3.85-3.91 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-14',17'), 4.09-4.13 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-18'), 4.14-4.18 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-13'), 6.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.76 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-5'), 6.81-6.90 (m, 5H, CH, H-3,6,8',20',24'), 7.05-7.12 (m, 6H, CH, H-1,4,5,8,21',23'), 7.28 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , 6.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-2,7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29.5 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 31.1 ( $\text{CH}_2$ , C-25'), 33.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ , C-26'), 42.0 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 62.1 ( $\text{CH}_2$ , C-27'), 67.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-13'), 67.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-18'), 69.8 ( $\text{OCH}_2$ , C-14',17'), 70.8 ( $\text{OCH}_2$ , C-15',16'), 72.5 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 75.9 (spiro C, C-9/1'), 112.4 (CH, C-1,8), 112.5 (CH, C-7'), 113.8 (CH, C-5'), 114.5 (CH, C-20',24'), 119.6 (CH, C-3,6), 127.5 (CH, C-2,7), 128.1 (CH, C-4,5), 129.0 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 129.2 (CH, C-21',23'), 130.1 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 130.6 (CH, C-8'), 134.0 ( $\text{C}_q$ , C-22'), 136.6 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 156.9 ( $\text{C}_q$ , C-19'), 157.4 ( $\text{C}_q$ , C-6').

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$  :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{NO}_6$ : 624.3320 gef.: 624.3311,

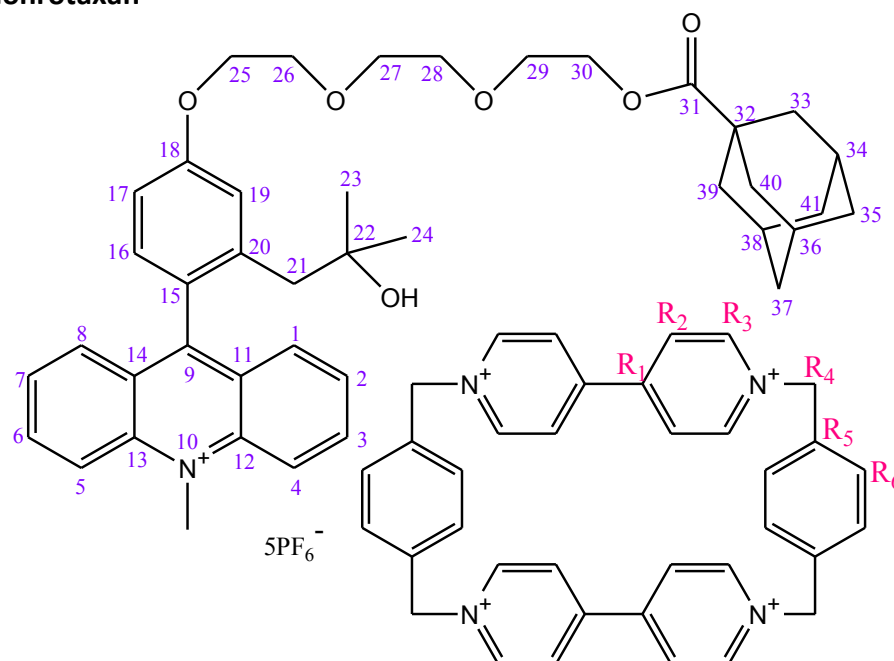
$[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{Na}$ : 646.3139 gef.: 646.3136

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 284.00, 317.50 nm

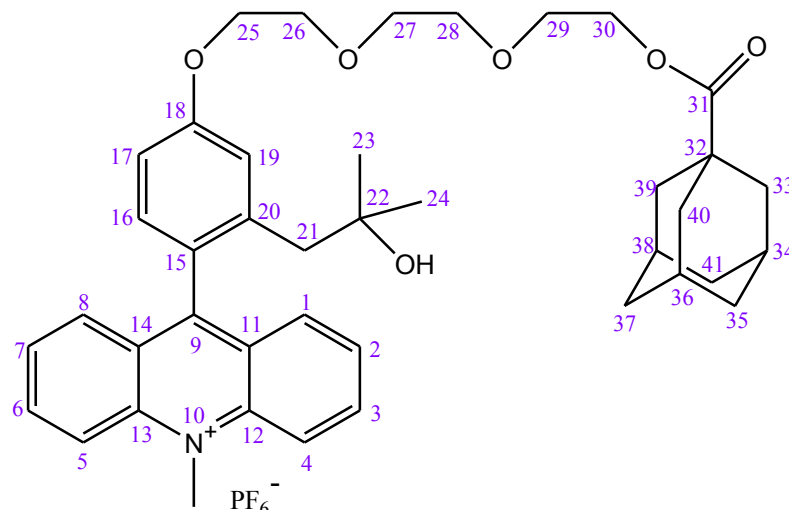
## 7.5 Rotaxansynthesen durch Acylierung mit Adamantoylchlorid

### Einstationrotaxan



130 mg (0.265 mmol, 1 eq.) 3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] wurden in möglichst wenig trockenem Acetonitril (3.5 ml) gelöst vorgelegt und sorgfältig mit Argon gespült. Dazu wurden 60 mg (0.292 mmol, 1.1 eq.) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin gegeben und die Reaktionsmischung 15 min bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurden 351 mg (0.319 mmol, 1.2 eq.) des kleinen tetrakationischen Stoddart-Ringes, Cyclobis(N,N'-paraquat-p-phenylen), hinzugefügt und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Zur der grün-braunen Lösung wurden langsam 52.75 mg (0.265 mmol, 1 eq.) 1-Adamantancarbonsäurechlorid in 1.5 ml trockenem Acetonitril zugetropft und die resultierende Suspension 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und so lange mit Methylenchlorid gewaschen bis die Waschlösung farblos war. Das Filtrat wurde gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wurde in 2 ml Lösungsmittelgemisch (Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g) aufgenommen und der weiße ausgefallene Feststoff, unkomplexierter Stoddart-Ring, abfiltriert. Das Filtrat, welches das Rotaxan enthalten soll, wurde säulenchromatographisch weiter gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g). Es konnte kein Rotaxan isoliert werden.

### 9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-adamantoyloxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (58)



Der acylierte Faden ist als Nebenprodukt bei der Synthese des entsprechenden Einstationsrotaxans entstanden und wurde während dessen Aufarbeitung durch die Extraktion mit Dichlormethan vom Rotaxan und unkomplexiertem tetrakationischem Ring getrennt. Der Dichlormethan-Extrakt wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g,  $R_f = 0.82$ ). Die Produktfraktionen wurden gesammelt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwischen 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmal mit Dichlormethan extrahiert (2 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 100 mg (0.125 mmol, 47 %) des „Fadens“ isoliert werden.



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 0.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 1.66-1.77 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , H-35,37,41), 1.79-1.92 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , H-33,39,40), 1.95-2.00 (m, 3H, CH, H-34,36,38), 2.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 3.62-3.71 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ , H-27,28,29), 3.86-3.91 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-26), 4.14-4.18 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-30), 4.24-4.28 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-25), 4.81 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.02 (br s, 1H, OH), 7.11 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-17), 7.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.38 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-19), 7.81 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 2H, CH, H-2,7), 8.04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.35 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 28.8 (CH, C-34,36,38), 29.8 ( $\text{CH}_3$ , C-23,24), 37.0 ( $\text{CH}_2$ , C-35,37,41), 39.5 ( $\text{CH}_2$ , C-33,39,40), 39.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 41.4 ( $\text{C}_q$ , C-32), 46.8 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 64.1 ( $\text{OCH}_2$ , C-30), 68.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-25), 69.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-29), 70.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-26), 71.2, 71.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-27,28), 71.3 ( $\text{C}_q$ , C-22), 113.4 (CH, C-17), 119.1 (CH, C-19), 119.3 (CH, C-4,5), 126.9 ( $\text{C}_q$ , C-15), 127.7 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 128.3 (CH, C-2,7), 131.7 (CH, C-1,8), 132.8 (CH, C-16), 139.4 (CH, C-3,6), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-20), 142.5 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 160.7 ( $\text{C}_q$ , C-9), 163.5 ( $\text{C}_q$ , C-18), 178.0 ( $\text{C}_q$ , C-31).

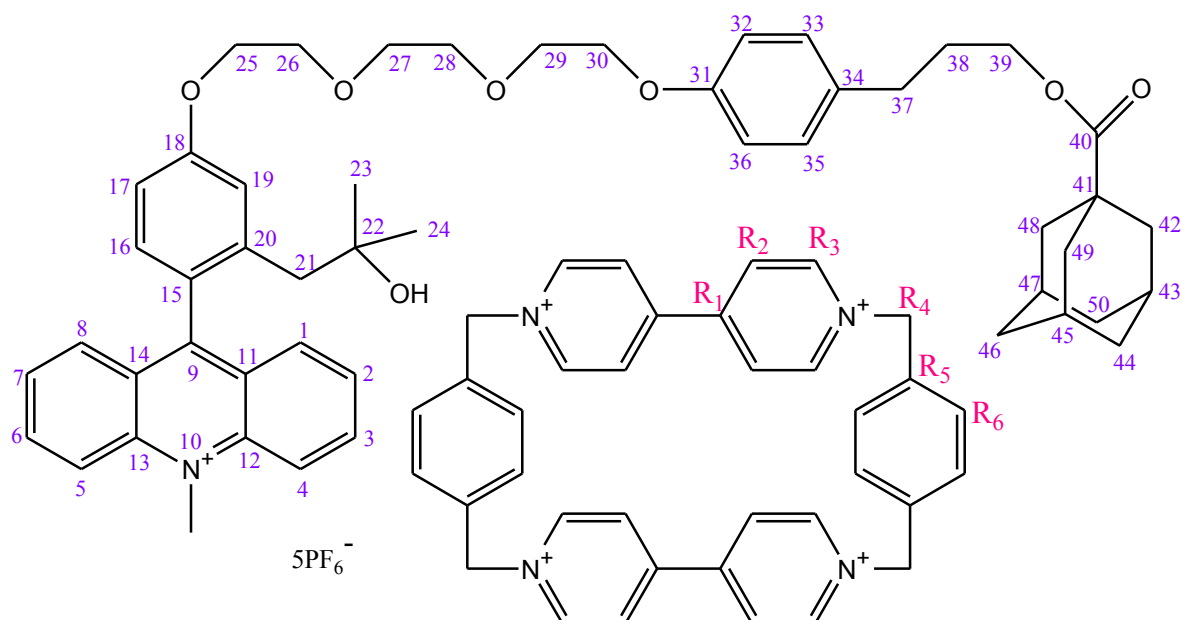
### Massenspektroskopie:

FTMS +c NSI  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{NO}_6$ : 652.3633 gef.: 652.3636

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 259.50, 359.50, 432.50 nm

### Rotaxan 66



350 mg (0.56 mmol, 1 eq.) 3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-(4-(3-hydroxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)-ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] wurden in möglichst wenig trockenem Acetonitril (3.5 ml) gelöst vorgelegt und sorgfältig mit Argon gespült. Dazu wurden 173 mg (0.84 mmol, 1.5 eq.)

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin gegeben und die Reaktionsmischung 15 min bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurden 926 mg (0.84 mmol, 1.5 eq.) des kleinen tetrakationischen Stoddart-Ringes, Cyclobis(N,N'-paraquat-p-phenylen), hinzugefügt und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Zur der braunen Lösung wurden langsam 111 mg (0.56 mmol, 1 eq.) 1-Adamantancarbonsäurechlorid in 1.5 ml trockenem Acetonitril zugetropft und die resultierende Suspension 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das gelbe Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und so lange mit Methylenchlorid gewaschen bis die Waschlösung farblos war. Das Filtrat wurde gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der gelbe flockige Niederschlag wurde in 3 ml Lösungsmittelgemisch (Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g) aufgenommen und der weiße ausgefallene Feststoff, unkomplexierter Stoddart-Ring, abfiltriert. Das Filtrat, welches das Rotaxan enthält, wurde direkt säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g,  $R_f$  = 0.36-0.56), die Produktfraktionen gesammelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 ml dest. Wasser versetzt, der ausgefallene Feststoff filtriert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Es ließen sich 353 mg (0.174 mmol, 31 %) eines gelben flockigen Pulvers isolieren.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.67 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 1.66-1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-38), 1.77-1.84 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , H-44,46,50), 2.02-2.10 (m, 11H,  $\text{CH}_2$ , H-37,42,48,49, CH, H-43,45,47), 2.22 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.92-2.97 (m, 2H, CH, H-32,36), 2.97-3.02 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-30), 3.75-3.81 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-29), 3.96-4.00 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-28), 4.02-4.07 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-26,27), 4.12 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-39), 4.23-4.28 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-25), 4.59-4.64 (m, 2H, CH, H-33,35), 4.81 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 5.73 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $R_4$ , AB-System), 5.80 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $R_4$ , AB-System), 6.84 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-17), 7.06 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-19), 7.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CH, H-16), 7.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ , 6.7 Hz, 2H, CH, H-2,7), 7.86 (s, 8H, CH,  $R_6$ ), 7.88 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.94 (br s, 8H, CH,  $R_2$ ), 8.34 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Hz, 2H, CH, H-4,5), 8.90-8.99 (m, 8H, CH,  $R_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 28.9 (CH, C-43,45,47), 29.7 ( $\text{CH}_3$ , C-23,24), 30.6 ( $\text{CH}_2$ , C-38), 30.8 ( $\text{CH}_2$ , C-37), 37.0 ( $\text{CH}_2$ , C-44,46,50), 39.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 39.7 ( $\text{CH}_2$ , C-42,48,49), 41.6 ( $\text{C}_q$ , C-41), 46.4 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 64.5 ( $\text{CH}_2$ , C-39), 65.7 ( $\text{CH}_2$ , C- $R_4$ ), 67.9 ( $\text{OCH}_2$ , C-30), 68.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-25), 70.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-29), 70.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-26), 71.3 ( $\text{C}_q$ , C-22), 71.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-28), 71.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-27), 112.7 (CH, C-32,36), 113.2 (CH, C-17), 118.8 (CH, C-19), 119.4 (CH, C-4,5), 127.1 ( $\text{C}_q$ , C-15), 127.5 (CH, C- $R_2$ ), 127.5 (CH, C-2,7), 128.4 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 129.4 (CH, C-33,35), 131.4 ( $\text{C}_q$ , C- $R_5$ ), 131.7 (CH, C- $R_6$ ), 132.7 (CH, C-16), 133.3 ( $\text{C}_q$ , C-34), 137.9 (CH, C-1,8), 139.4 (CH, C-3,6), 141.0 ( $\text{C}_q$ , C-20), 142.5 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 145.7 (CH, C- $R_3$ ), 148.0 ( $\text{C}_q$ , C- $R_1$ ), 154.7 ( $\text{C}_q$ , C-31), 160.1 ( $\text{C}_q$ , C-9), 163.0 ( $\text{C}_q$ , C-18), 178.9 ( $\text{C}_q$ , C-40).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$  : [ $\text{Rotaxan}^{5+} + \text{PF}_6^-$ ] $^{4+}$  ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{92}\text{N}_5\text{O}_7\text{PF}_6$ : 362.9154 gef.: 362.9153,

[ $\text{Rotaxan}^{5+} + 2\text{PF}_6^-$ ] $^{3+}$  ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{92}\text{N}_5\text{O}_7\text{P}_2\text{F}_{12}$ : 532.2088 gef.: 532.2086,

[ $\text{Rotaxan}^{5+} + 3\text{PF}_6^-$ ] $^{2+}$  ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{92}\text{N}_5\text{O}_7\text{P}_3\text{F}_{18}$ : 870.7956 gef.: 870.7952

**Elementaranalyse:**

$C_{86}H_{92}F_{30}N_5O_7P_5$  ( $2032.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 50.82 H: 4.56 N: 3.45

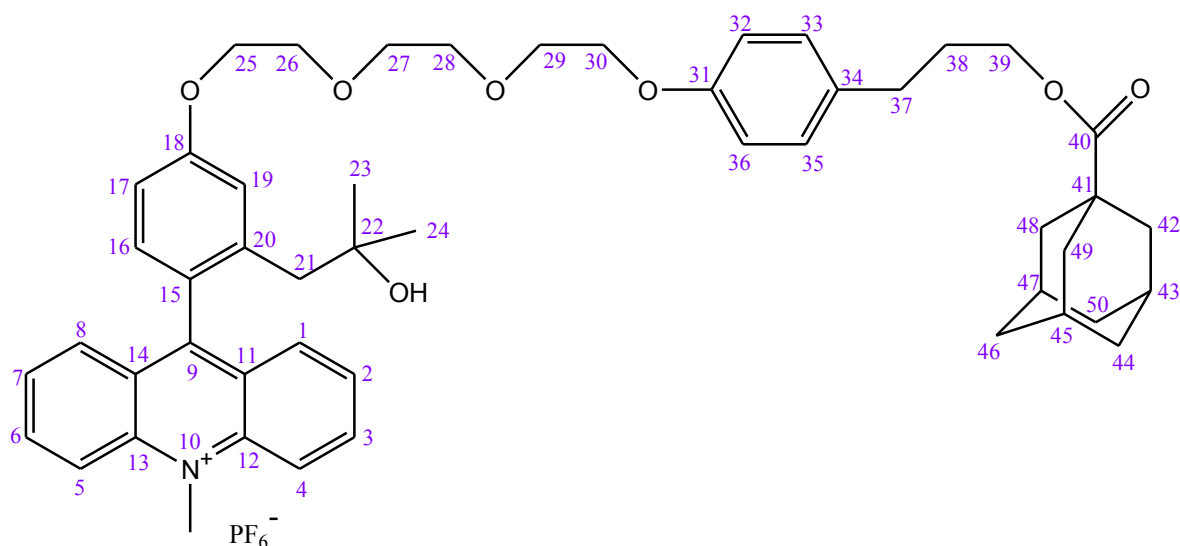
gef.: C: 49.80 H: 4.13 N: 3.12

**Schmelzpunkt:** 205-207 °C

**UV-Vis-Spektroskopie:**

$\lambda_{\text{max}}$  (Acetonitril) = 260.50, 359.00, 430.00 nm

**9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-(4-(3-adamantoyloxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (67)**



Der acylierte Faden ist als Nebenprodukt bei der Synthese des entsprechenden Rotaxans 66 entstanden und wurde während dessen Aufarbeitung durch die Extraktion mit Dichlormethan vom Rotaxan und unkomplexiertem tetrakationischem Ring getrennt. Der Dichlormethan-Extrakt wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und säulenchromatographisch weiter gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g,  $R_f = 0.85$ ). Die Produktfraktionen wurden gesammelt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwischen 30 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmal mit Dichlormethan extrahiert (2 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 210 mg (0.225 mmol, 40 %) eines orange gefärbten Harzes isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 0.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 1.64-1.77 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , H-44,46,50), 1.79-1.88 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , H-38,42,48,49), 1.94-1.99 (m, 3H, CH, H-43,45,47), 2.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.56-2.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-37), 3.67-3.74 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-27,28), 3.78-3.82 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-29), 3.87-

3.91 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-26), 3.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-39), 4.06-4.10 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-30), 4.24-4.29 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-25), 4.81 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 5.44 (s, 1H, OH), 6.82-6.87 (m, 2H, CH, H-32,36), 7.07-7.13 (m, 3H, CH, H-17,33,35), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, CH, H-16), 7.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, CH, H-19), 7.80 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7, 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, CH, H-2,7), 8.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.34 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2, 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, 2H, CH, H-4,5).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN), M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: 28.9 (CH, C-43,45,47), 29.8 (CH<sub>3</sub>, C-23,24), 31.2 (CH<sub>2</sub>, C-38), 31.7 (CH<sub>2</sub>, C-37), 37.0 (CH<sub>2</sub>, C-44,46,50), 39.4 (N-CH<sub>3</sub>), 39.5 (CH<sub>2</sub>, C-42,48,49), 41.4 (C<sub>q</sub>, C-41), 46.8 (CH<sub>2</sub>, C-21), 63.8 (CH<sub>2</sub>, C-39), 68.3 (OCH<sub>2</sub>, C-30), 68.7 (OCH<sub>2</sub>, C-25), 70.2, 70.3 (OCH<sub>2</sub>, C-26,29), 71.3 (OCH<sub>2</sub>, C-27,28), 71.4 (C<sub>q</sub>, C-22), 113.5 (CH, C-17), 115.3 (CH, C-32,36), 119.1 (CH, C-19), 119.3 (CH, C-4,5), 126.9 (C<sub>q</sub>, C-15), 127.7 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.3 (CH, C-2,7), 130.3 (CH, C-33, 35), 131.7 (CH, C-1,8), 132.8 (CH, C-16), 134.7 (C<sub>q</sub>, C-34), 139.4 (CH, C-3,6), 141.0 (C<sub>q</sub>, C-20), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 158.0 (C<sub>q</sub>, C-31), 160.7 (C<sub>q</sub>, C-9), 163.6 (C<sub>q</sub>, C-18), 178.0 (C<sub>q</sub>, C-40).

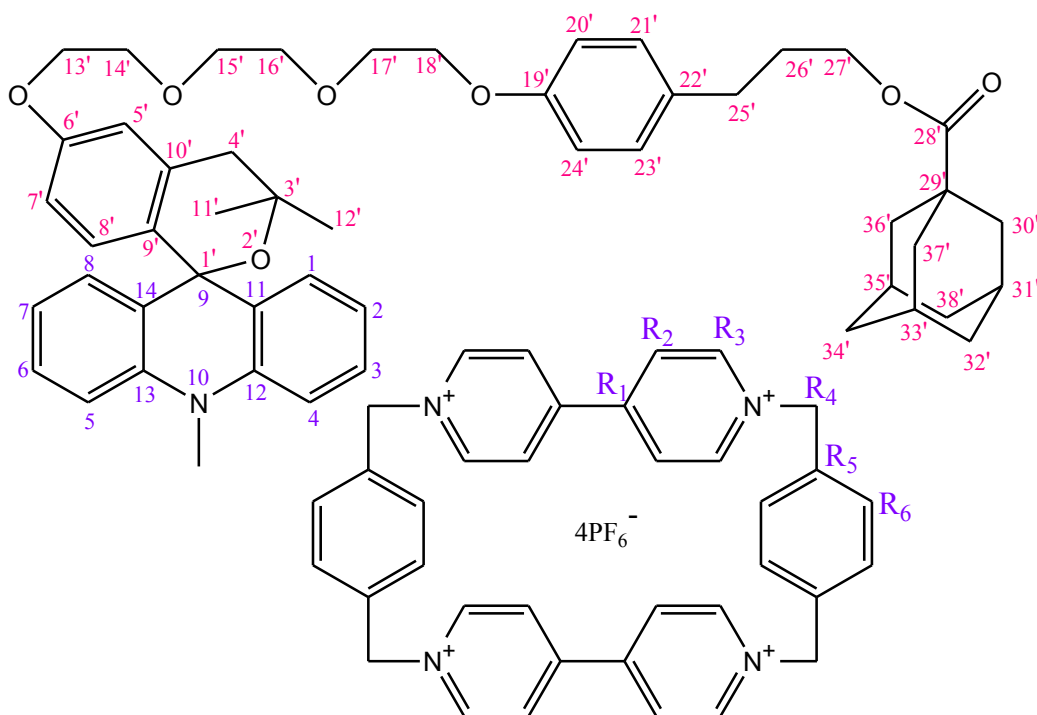
### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M]<sup>+</sup> ber. für C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>NO<sub>7</sub>: 786.4364 gef.: 786.4364

### UV-Vis-Spektroskopie:

λ<sub>max</sub> (Acetonitril) = 260.50, 359.50, 433.00 nm

### Rotaxan 68



#### Variante 1:

100 mg (0.049 mmol) Rotaxan 66 wurden in 10 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit einer verdünnten Lösung von 2 ml DIPEA in Acetonitril langsam unter Rühren versetzt. Die

Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde vom überschüssigen DIPEA durch mehrmaliges Auswaschen mit trockenem Chloroform befreit, in 20 ml Acetonitril aufgenommen, gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es ließen sich 90 mg des Produktes in Form eines Gemisches Acridan/Acridiniumsals (75:25) isolieren.

#### Variante 2:

100 mg (0.049 mmol) Rotaxan 66 wurden in 10 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit einer verdünnten Lösung von 2 ml DIPEA in Acetonitril langsam unter Rühren versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, in 20 ml Acetonitril aufgenommen, gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde durch mehrmaliges Auswaschen mit trockenem Dichlormethan vom überschüssigen DIPEA befreit und getrocknet. Es ließen sich 87 mg des Produktes in Form eines Gemisches Acridan/Acridiniumsals (80:20) isolieren.

#### Variante 3:

100 mg (0.049 mmol) Rotaxan 66 wurden in 10 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit einer verdünnten Lösung von 1.5 ml Triethylamin in Acetonitril langsam unter Rühren versetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand vom überschüssigen Triethylamin durch zweimaliges Auswaschen mit trockenem Chloroform befreit und getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines Gemisches Acridan/Acridiniumsals (85:15) erhalten.

#### Variante 4:

50 mg (0.025 mmol) Rotaxan 66 wurden in 10 ml trockenem Acetonitril gelöst, mit 10 ml DIPEA versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der Rückstand direkt zur NMR-spektroskopischen Untersuchung abgegeben. Trotz der Anwesenheit der Base wurden die Spuren vom Acridiniumsals im NMR-Spektrum des Acridans registriert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 1.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-11',12'), 1.69-1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-26'), 1.77-1.87 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, H-32',34',38'), 2.02-2.14 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, H-25',30',36',37'), 2.16-2.25 (m, 3H, CH, H-31',33',35'), 2.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-4'), 2.76-2.80 (m, 2H, CH, H-20',24'), 2.81-2.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-18'), 3.52 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.69-3.73 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-17'), 3.86-3.95 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, H-13',14',15',16'), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-27'), 4.66-4.72 (m, 2H, CH, H-21',23'), 5.58-5.76 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>), 6.11 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, CH, H-7'), 6.17 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, CH, H-5'), 6.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, CH, H-8'), 6.94-6.99 (m, 2H, CH, H-3,6), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-4,5), 7.33 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3, 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-2,7), 7.72-7.79 (m, 8H, CH, R<sub>2</sub>), 7.81 (s, 8H, CH, R<sub>6</sub>), 8.77-8.86 (m, 8H, CH, R<sub>3</sub>).

(400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 1.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-11',12'), 1.76-1.80 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, H-32',34',38'), 1.80-1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-26'), 2.02-2.07 (m, 9H, CH<sub>2</sub>, H-30',36',37', CH, H-31',33',35'), 2.21-2.27 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-25'), 2.79 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-4'), 3.13-3.17 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-18'), 3.21-3.26 (m, 2H, CH, H-20',24'), 3.55 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.77-3.81 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-17'), 3.92-4.02 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>, H-14',15',16'), 4.03-4.06 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>,

H-13'), 4.16 (t,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-27'), 4.87-4.93 (m, 2H, CH, H-21',23'), 5.98 (d,  $^2J_{HH} = 13.3$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, AB-System), 6.08 (d,  $^2J_{HH} = 13.3$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, AB-System), 6.26 (dd,  $^3J_{HH} = 8.7$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.34 (d,  $^4J_{HH} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-5'), 6.54 (d,  $^3J_{HH} = 8.7$  Hz, 1H, CH, H-8'), 6.91-6.96 (m, 2H, CH, H-3,6), 7.18 (d,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.25 (dd,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-4,5), 7.27-7.33 (m, 2H, CH, H-2,7), 8.09 (s, 8H, CH, R<sub>6</sub>), 8.23 (br s, 8H, CH, R<sub>2</sub>), 9.32-9.38 (m, 8H, CH, R<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 28.9 (CH, C-31',33',35'), 29.6 (CH<sub>3</sub>, C-11',12'), 30.7 (CH<sub>2</sub>, C-25'), 30.8 (CH<sub>2</sub>, C-26'), 34.1 (N-CH<sub>3</sub>), 37.1 (CH<sub>2</sub>, C-32',34',38'), 39.7 (CH<sub>2</sub>, C-30',36',37'), 41.6 (C<sub>q</sub>, C-29'), 42.0 (CH<sub>2</sub>, C-4'), 64.4 (CH<sub>2</sub>, C-27'), 65.6 (CH<sub>2</sub>, C-R<sub>4</sub>), 67.9 (OCH<sub>2</sub>, C-18'), 68.0 (OCH<sub>2</sub>, C-13'), 70.3 (OCH<sub>2</sub>, C-17'), 70.7, 71.5 (OCH<sub>2</sub>, C-14',15',16'), 73.7 (C<sub>q</sub>, C-3'), 76.6 (spiro C, C-9/1'), 112.5 (CH, C-20',24'), 113.1 (CH, C-7'), 113.6 (CH, C-1,8), 114.3 (CH, C-5'), 121.1 (CH, C-3,6), 127.4 (CH, C-R<sub>2</sub>), 127.9 (CH, C-4,5), 128.7 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.9 (CH, C-2,7), 129.4 (CH, C-8'), 129.5 (CH, C-21',23'), 130.3 (C<sub>q</sub>, C-9'), 131.0 (C<sub>q</sub>, C-R<sub>5</sub>), 131.6 (CH, C-R<sub>6</sub>), 131.9 (C<sub>q</sub>, C-22'), 136.3 (C<sub>q</sub>, C-10'), 141.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 145.5 (CH, C-R<sub>3</sub>), 147.9 (C<sub>q</sub>, C-R<sub>1</sub>), 154.5 (C<sub>q</sub>, C-19'), 157.6 (C<sub>q</sub>, C-6'), 178.9 (C<sub>q</sub>, C-28').

(100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 29.8 (CH, C-31',33',35'), 30.6 (CH<sub>3</sub>, C-11',12'), 31.1 (CH<sub>2</sub>, C-26'), 34.9 (N-CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>, C-25'), 38.1 (CH<sub>2</sub>, C-32',34',38'), 40.6 (CH<sub>2</sub>, C-30',36',37'), 42.5 (C<sub>q</sub>, C-29'), 43.1 (CH<sub>2</sub>, C-4'), 65.6 (CH<sub>2</sub>, C-27'), 66.7 (CH<sub>2</sub>, C-R<sub>4</sub>), 68.8 (OCH<sub>2</sub>, C-18'), 68.9 (OCH<sub>2</sub>, C-13'), 71.5 (OCH<sub>2</sub>, C-17'), 71.7, 72.5 (OCH<sub>2</sub>, C-14',15',16'), 74.4 (C<sub>q</sub>, C-3'), 77.6 (spiro C, C-9/1'), 113.9 (CH, C-20',24'), 114.0 (CH, C-7'), 114.6 (CH, C-1,8), 115.3 (CH, C-5'), 121.8 (CH, C-3,6), 128.4 (CH, C-R<sub>2</sub>), 128.8 (CH, C-4,5), 129.6 (CH, C-2,7), 130.5 (CH, C-8',21',23'), 131.8 (C<sub>q</sub>, C-9'), 132.1 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 132.8 (CH, C-R<sub>6</sub>), 132.9 (C<sub>q</sub>, C-R<sub>5</sub>), 134.4 (C<sub>q</sub>, C-22'), 137.3 (C<sub>q</sub>, C-10'), 142.6 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 146.9 (CH, C-R<sub>3</sub>), 149.0 (C<sub>q</sub>, C-R<sub>1</sub>), 155.5 (C<sub>q</sub>, C-19'), 158.8 (C<sub>q</sub>, C-6'), 179.6 (C<sub>q</sub>, C-28').

### Massenspektroskopie:

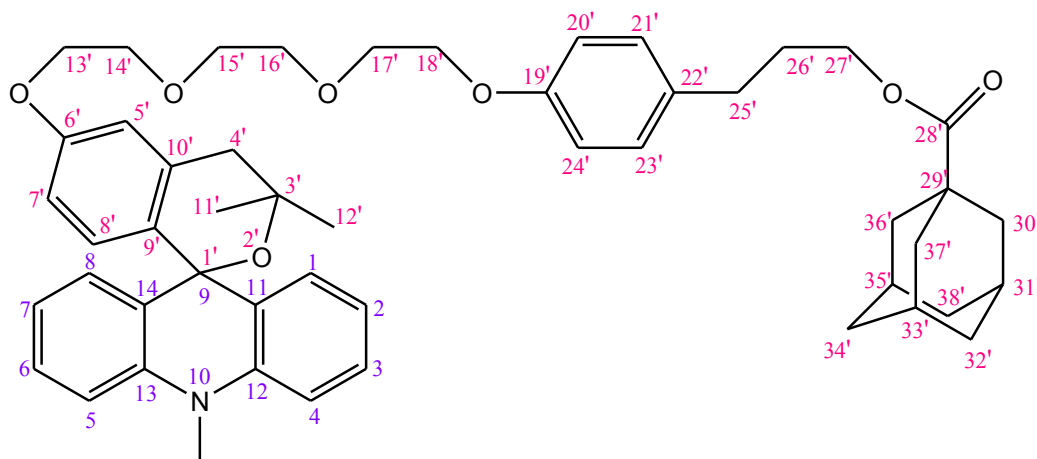
FTMS +p ESI m/z : [Rotaxan<sup>4+</sup>]<sup>4+</sup> ber. für C<sub>86</sub>H<sub>91</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>: 326.4224 gef.: 326.4221,

[Rotaxan<sup>4+</sup> + PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>3+</sup> ber. für C<sub>86</sub>H<sub>91</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>PF<sub>6</sub>: 483.5515 gef.: 483.5512,

[Rotaxan<sup>4+</sup> + 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>2+</sup> ber. für C<sub>86</sub>H<sub>91</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: 797.8096 gef.: 797.8090

### UV-Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\max}$  (Acetonitril) = 260.00, 270.00-300.00 (sh 1), 305.00-330.00 (sh 2) nm

**3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-(4-(3-adamantoyloxypropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (69)**


210 mg (0.225 mmol) 9-{2-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)-4-(2-(2-(2-(4-(3-adamantoyloxypropyl)-phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat wurden in 10 ml Chloroform aufgenommen, mit 3 ml Triethylamin versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Chloroform/Et<sub>3</sub>N 95:5). Es wurden 160 mg (0.203 mmol, 90 %) des entsprechenden Spiroacridans isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-11',12'), 1.66-1.77 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, H-32',34',38'), 1.86-1.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, H-26',30',36',37'), 1.99-2.04 (m, 3H, CH, H-31',33',35'), 2.59-2.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-25'), 2.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-4'), 3.58 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-15',16'), 3.84-3.91 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-14',17'), 4.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-27'), 4.09-4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-18'), 4.14-4.18 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-13'), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, CH, H-7'), 6.75 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, CH, H-5'), 6.82-6.89 (m, 5H, CH, H-3,6,8',20',24'), 7.04-7.11 (m, 6H, CH, H-1,4,5,8,21',23'), 7.27 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3, 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-2,7).

(400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 1.13 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-11',12'), 1.67-1.77 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, H-32',34',38'), 1.83-1.91 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, H-26',30',36',37'), 1.95-2.00 (m, 3H, CH, H-31',33',35'), 2.58-2.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-25'), 2.87 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-4'), 3.58 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-15',16'), 3.78-3.86 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-14',17'), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-27'), 4.07-4.11 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-18'), 4.13-4.17 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-13'), 6.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, CH, H-7'), 6.80-6.89 (m, 6H, CH, H-3,6,5',8',20',24'), 7.06-7.12 (m, 4H, CH, H-4,5,21',23'), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, CH, H-1,8), 7.27 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3, 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-2,7).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 27.9 (CH, C-31',33',35'), 29.5 (CH<sub>3</sub>, C-11',12'), 30.5 (CH<sub>2</sub>, C-26'), 31.2 (CH<sub>2</sub>, C-25'), 33.5 (N-CH<sub>3</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>, C-32',34',38'), 38.9 (CH<sub>2</sub>, C-30',36',37'), 40.7 (C<sub>q</sub>, C-29'), 42.0 (CH<sub>2</sub>, C-4'), 63.2 (CH<sub>2</sub>, C-27'), 67.3 (OCH<sub>2</sub>, C-13'), 67.4 (OCH<sub>2</sub>, C-18'), 69.8 (OCH<sub>2</sub>, C-14',17'), 70.9 (OCH<sub>2</sub>, C-15',16'), 72.5 (C<sub>q</sub>, C-3'), 75.9 (spiro C, C-9/1'), 112.4 (CH, C-1,8), 112.5 (CH, C-7'), 113.8 (CH, C-5'), 114.6 (CH, C-20',24'), 119.6 (CH, C-3,6), 127.5 (CH, C-2,7), 128.2 (CH, C-4,5), 129.1 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 129.3 (CH, C-21',23'), 130.1 (C<sub>q</sub>, C-9'), 130.6 (CH, C-8'), 133.5 (C<sub>q</sub>, C-22'), 136.6 (C<sub>q</sub>, C-10'), 141.1 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 157.0 (C<sub>q</sub>, C-19'), 157.5 (C<sub>q</sub>, C-6'), 177.7 (C<sub>q</sub>, C-28').

(100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): 29.8 (CH, C-31',33',35'), 30.7 (CH<sub>3</sub>, C-11',12'), 32.4 (CH<sub>2</sub>, C-26'), 32.8 (CH<sub>2</sub>, C-25'), 34.8 (N-CH<sub>3</sub>), 38.1 (CH<sub>2</sub>, C-32',34',38'), 40.6 (CH<sub>2</sub>, C-30',36',37'), 42.3 (C<sub>q</sub>, C-29'), 43.4 (CH<sub>2</sub>, C-4'),

64.7 (CH<sub>2</sub>, C-27'), 69.2 (OCH<sub>2</sub>, C-13',18'), 71.4 (OCH<sub>2</sub>, C-14',17'), 72.4 (OCH<sub>2</sub>, C-15',16'), 74.1 (C<sub>q</sub>, C-3'), 77.7 (spiro C, C-9/1'), 114.4 (CH, C-1,8), 114.5 (CH, C-7'), 115.6 (CH, C-5'), 116.3 (CH, C-20',24'), 121.4 (CH, C-3,6), 129.4 (CH, C-2,7), 129.7 (CH, C-4,5), 131.1 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 131.1 (CH, C-21',23'), 131.6 (C<sub>q</sub>, C-9'), 132.0 (CH, C-8'), 135.3 (C<sub>q</sub>, C-22'), 138.5 (C<sub>q</sub>, C-10'), 143.1 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 159.2 (C<sub>q</sub>, C-19'), 159.8 (C<sub>q</sub>, C-6'), 178.3 (C<sub>q</sub>, C-28').

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>NO<sub>7</sub>: 786.4364 gef.: 786.4356,

[M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>50</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>7</sub>Na: 808.4184 gef.: 808.4179,

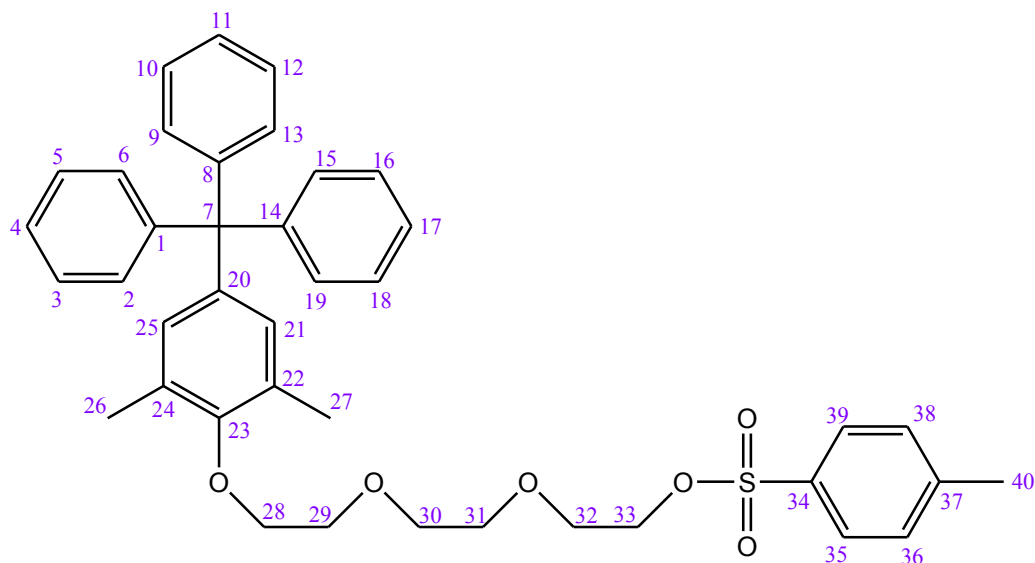
[M+K]<sup>+</sup> ber. für C<sub>50</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>7</sub>K: 824.3923 gef.: 824.3919

### UV-Vis-Spektroskopie:

λ<sub>max</sub> (Acetonitril) = 284.50, 317.50 nm

## 7.6 Synthesen der Halbfadenmoleküle mit Tritylphenoxystopper

### Toluol-4-sulfonsäure-2-(2-(2-(2,6-dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethylester (73)



30 g (65.42 mmol, 8 eq.) Triethylenglykolbistosylat und 3 g (8.21 mmol, 1 eq.) 2,6-Dimethyl-4-tritylphenol wurden in ca. 220 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit 0.8 g (11.8 mmol, 1.4 eq.) festen Natriumethoxid portionsweise versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 20 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit einer G3-Fritte filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und von überschüssigen Triethylenglykolbistosylat befreit, indem das Letztere durch die Zugabe von viel Diethylether ausgefällt wurde. Das Lösungsmittel der Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Aceton 10:1, DC-Kontrolle: Cyclohexan/Aceton 3:1, R<sub>f</sub> = 0.30). Es wurden 4.3 g (6.6 mmol, 80 %) eines farblosen Öls



isoliert. (Lit.: 82 % <sup>[6]</sup>). Die mehrmals wiederholte Umkristallisation aus reinem Diethylether lieferte das Produkt in Form eines schneeweißen Pulvers.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-26,27), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H-40), 3.58-3.63 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-30), 3.64-3.68 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-31), 3.68-3.72 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-32), 3.74-3.80 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-29), 3.88-3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-28), 4.12-4.18 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-33), 6.80 (s, 2H, CH, H-21,25), 7.12-7.26 (m, 15H, CH, H-2,3,4,5,6,9,10,11,12,13,15,16,17,18,19), 7.26-7.32 (m, 2H, CH, H-36,38), 7.74-7.82 (m, 2H, CH, H-35,39).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.5 (CH<sub>3</sub>, C-26,27), 21.6 (CH<sub>3</sub>, C-40), 64.4 (C<sub>q</sub>, C-7), 68.7 (OCH<sub>2</sub>, C-32), 69.2 (OCH<sub>2</sub>, C-33), 70.6 (OCH<sub>2</sub>, C-29), 70.7 (OCH<sub>2</sub>, C-31), 70.8 (OCH<sub>2</sub>, C-30), 71.3 (OCH<sub>2</sub>, C-28), 125.7 (CH, C-4,11,17), 127.3 (CH, C-2,6,9,13,15,19), 127.9 (CH, C-35,39), 129.3 (C<sub>q</sub>, C-22,24), 129.8 (CH, C-36,38), 131.1 (CH, C-3,5,10,12,16,18), 131.6 (CH, C-21,25), 132.9 (C<sub>q</sub>, C-37), 141.8 (C<sub>q</sub>, C-20), 144.7 (C<sub>q</sub>, C-34), 147.0 (C<sub>q</sub>, C-1,8,14), 153.7 (C<sub>q</sub>, C-23).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>6</sub>S: 668.3040 gef.: 668.3044,

[M+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>SNa: 673.2594 gef.: 673.2600

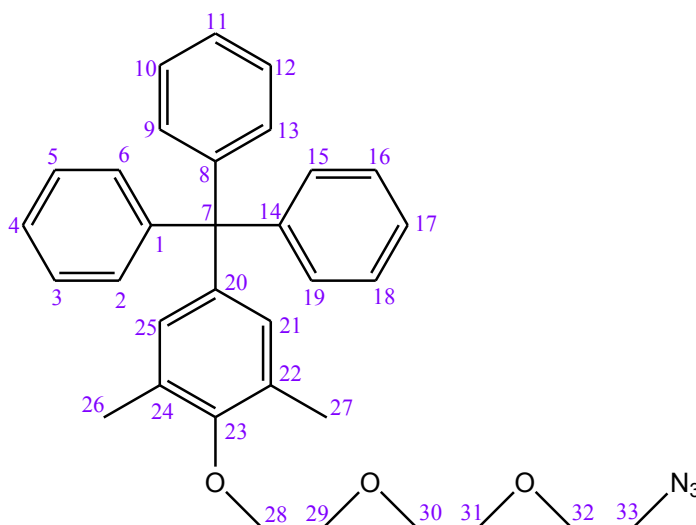
### Elementaranalyse:

C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>S (650.82 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 73.82 H: 6.50 S: 4.93

gef.: C: 73.48 H: 7.05 S: 4.47

**Schmelzpunkt:** 77-78 °C (Lit.: 74-75 °C<sup>[6]</sup>)

### 2-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)-1,3-dimethyl-5-tritylbenzol (74)



Es wurden 3 g (4.61 mmol, 1 eq.) Toluol-4-sulfonsäure-2-(2-(2-(2,6-dimethyl-4-tritylphenoxy)-ethoxy)ethoxy)ethylester in ca. 60 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und 3.3 g (50.76 mmol, 11

eq.) Natriumazid zugegeben. Die Mischung wurde 20 Stunden bei einer Badtemperatur von 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwischen 100 ml Wasser und 100 ml Ethylacetat partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmal mit Ethylacetat extrahiert (3 x 60 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand am Hochvakuum getrocknet, um das Rohprodukt von den eventuellen Resten des Dimethylformamids zu befreien. Es ließen sich 2.383 g (4.57 mmol, 99 %) eines orange gefärbten zähen Öls isolieren.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.18 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-26,27), 3.38 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-33), 3.66-3.72 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-32,31), 3.73-3.78 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-30), 3.80-3.85 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-29), 3.93-3.99 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-28), 6.81 (s, 2H, CH, H-21,25), 7.14-7.26 (m, 15H, CH, H-2,3,4,5,6,9,10,11,12,13,15,16,17,18,19).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16.6 ( $\text{CH}_3$ , C-26,27), 50.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-33), 64.4 ( $\text{C}_q$ , C-7), 70.1 ( $\text{OCH}_2$ , C-32), 70.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-29), 70.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-31), 70.9 ( $\text{OCH}_2$ , C-30), 71.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-28), 125.7 (CH, C-4,11,17), 127.3 (CH, C-2,6,9,13,15,19), 129.3 ( $\text{C}_q$ , C-22,24), 131.1 (CH, C-3,5,10,12,16,18), 131.6 (CH, C-21,25), 141.7 ( $\text{C}_q$ , C-20), 147.0 ( $\text{C}_q$ , C-1,8,14), 153.7 ( $\text{C}_q$ , C-23).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$  :  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_3$ : 539.3017 gef.: 539.3020,

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}$ : 544.2571 gef.: 544.2571,

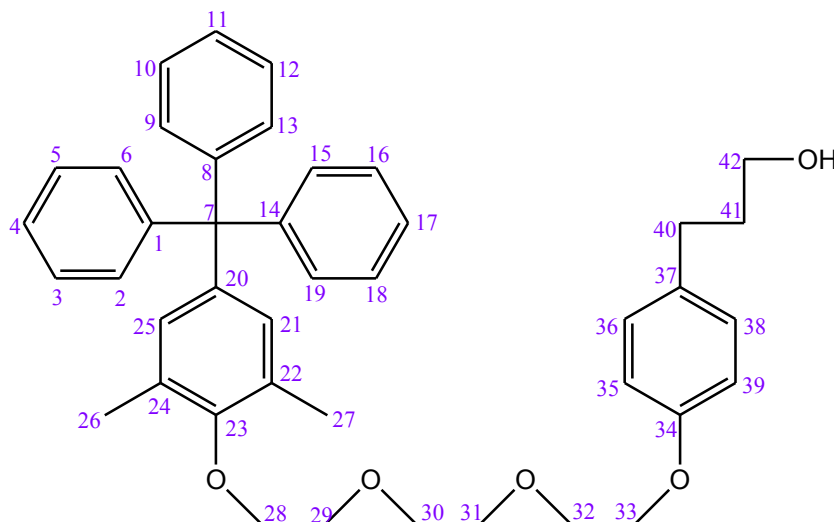
$[\text{M}+\text{K}]^+$  ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3\text{K}$ : 560.2310 gef.: 560.2311

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3$  (521.65  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 75.98 H: 6.76 N: 8.06

gef.: C: 75.78 H: 6.74 N: 8.05

### 3-(4-(2-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propan-1-ol (75)



Es wurden 6.73 g (10.34 mmol, 1 eq.) Toluol-4-sulfonsäure-2-(2-(2-(2,6-dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethylester, 1.574 g (10.34 mmol, 1 eq.) 3-(4-Hydroxyphenyl)-1-propanol und 0.85 g (12.5 mmol, 1.2 eq.) festen Natriummethoxid in 150 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und 9 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit einer G3-Fritte filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Cyclohexan/Aceton 4:1,  $R_f = 0.21$ ). Es ließen sich 4.7 g (7.45 mmol, 72 %) eines klaren gelblichen zähen Öls isolieren.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.62 (br s, 1H, OH), 1.78-1.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-41), 2.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-26,27), 2.59-2.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-40), 3.63 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-42), 3.75 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-30,31), 3.79-3.83 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-29), 3.83-3.87 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-32), 3.92-3.97 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-28), 4.07-4.11 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-33), 6.80 (s, 2H, CH, H-21,25), 6.81-6.84 (m, 2H, CH, H-35,39), 7.05-7.09 (m, 2H, CH, H-36,38), 7.13-7.25 (m, 15H, CH, H-2,3,4,5,6,9,10,11,12,13,15,16,17,18,19).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16.6 ( $\text{CH}_3$ , C-26,27), 31.1 ( $\text{CH}_2$ , C-40), 34.3 ( $\text{CH}_2$ , C-41), 62.1 ( $\text{CH}_2$ , C-42), 64.4 ( $\text{C}_q$ , C-7), 67.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-33), 69.8 ( $\text{OCH}_2$ , C-32), 70.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-29), 70.8-70.9 ( $\text{OCH}_2$ , C-30,31), 71.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-28), 114.5 (CH, C-35,39), 125.7 (CH, C-4,11,17), 127.3 (CH, C-2,6,9,13,15,19), 129.2 (CH, C-36,38), 129.3 ( $\text{C}_q$ , C-22,24), 131.1 (CH, C-3,5,10,12,16,18), 131.6 (CH, C-21,25), 134.0 ( $\text{C}_q$ , C-37), 141.7 ( $\text{C}_q$ , C-20), 147.0 ( $\text{C}_q$ , C-1,8,14), 153.7 ( $\text{C}_q$ , C-23), 156.9 ( $\text{C}_q$ , C-34).

### Massenspektroskopie:

FTMS +c NSI  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{O}_5$ : 631.3418 gef.: 631.3426,

$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{NO}_5$ : 648.3684 gef.: 648.3691,

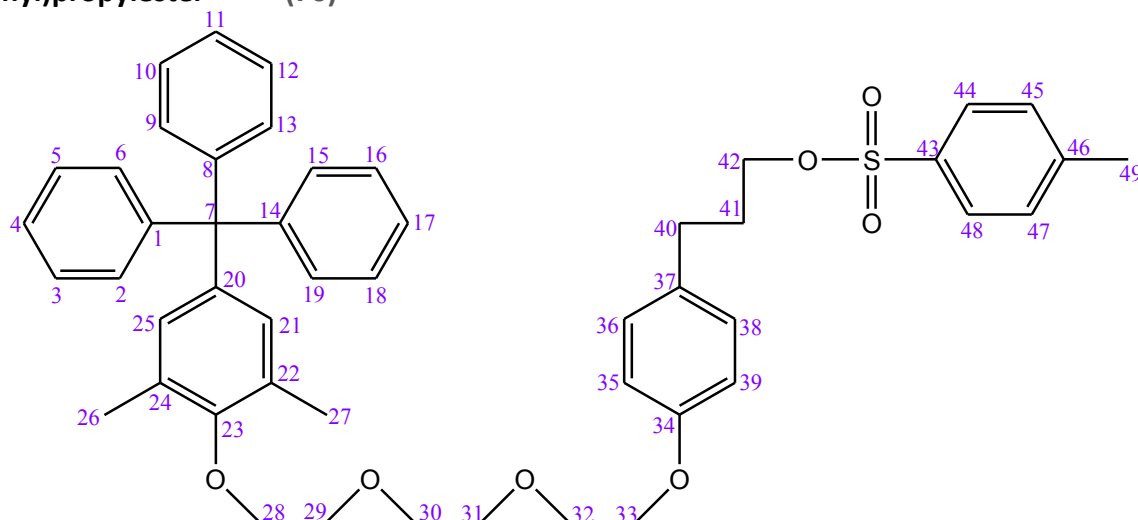
$[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{Na}$ : 653.3237 gef.: 653.3247

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_5$  (630.81  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 79.97 H: 7.35

gef.: C: 79.13 H: 7.46

### Toluol-4-sulfonsäure-3-(4-(2-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propylester (76)



Es wurden 3.4 g (5.4 mmol, 1.1 eq.) 3-(4-(2-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)-ethoxy)phenyl)propan-1-ol und 0.94 g (4.91 mmol, 1 eq.) Tosylchlorid in 35 ml Chloroform vorgelegt, bis auf 0 °C mit Eis und Natriumchlorid gekühlt und mit 2.5 ml (2.45 g, 30.93 mmol, 6.3 eq.) trockenem Pyridin bei 0 °C bis 3 °C tropfenweise unter Rühren und Ausschluss von Luftfeuchtigkeit versetzt. Des Weiteren wurde die Reaktionslösung 30 min bei 0 °C, 2 Stunden bei Raumtemperatur und noch eine Stunde bei 36 - 40 °C gerührt. Eine Mischung aus 100 g Eis und 7 ml konz. HCl wurde zugegeben, Chloroformschicht abgetrennt, fünfmal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Essigester 2:1, R<sub>f</sub> = 0.39), die 1.48 g (1.88 mmol, 38 %) eines klaren gelblichen dickflüssigen Öls lieferte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.84-1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-41), 2.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-26,27), 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H-49), 2.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-40), 3.75 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-30,31), 3.79-3.88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-29,32), 3.92-3.97 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-28), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-42), 4.05-4.10 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-33), 6.75-6.79 (m, 2H, CH, H-35,39), 6.80 (s, 2H, CH, H-21,25), 6.91-6.97 (m, 2H, CH, H-36,38), 7.13-7.25 (m, 15H, CH, H-2,3,4,5,6,9,10,11,12,13,15,16,17,18,19), 7.29-7.35 (m, 2H, CH, H-45,47), 7.75-7.80 (m, 2H, CH, H-44,48).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.5 (CH<sub>3</sub>, C-26,27), 21.6 (CH<sub>3</sub>, C-49), 30.4 (CH<sub>2</sub>, C-40), 30.6 (CH<sub>2</sub>, C-41), 64.4 (C<sub>q</sub>, C-7), 67.3 (OCH<sub>2</sub>, C-33), 69.5 (CH<sub>2</sub>, C-42), 69.7 (OCH<sub>2</sub>, C-29), 70.6 (OCH<sub>2</sub>, C-32), 70.8 (OCH<sub>2</sub>, C-30,31), 71.3 (OCH<sub>2</sub>, C-28), 114.5 (CH, C-35,39), 125.7 (CH, C-4,11,17), 127.3 (CH, C-2,6,9,13,15,19), 127.8 (CH, C-44,48), 129.2 (CH, C-36,38), 129.3 (C<sub>q</sub>, C-22,24), 129.8 (CH, C-45,47), 131.1 (CH, C-3,5,10,12,16,18), 131.5 (CH, C-21,25), 132.5 (C<sub>q</sub>, C-46), 133.0 (C<sub>q</sub>, C-37), 141.7 (C<sub>q</sub>, C-20), 144.6 (C<sub>q</sub>, C-43), 146.9 (C<sub>q</sub>, C-1,8,14), 153.7 (C<sub>q</sub>, C-23), 157.1 (C<sub>q</sub>, C-34).

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>49</sub>H<sub>56</sub>NO<sub>7</sub>S: 802.3772 gef.: 802.3778,

[M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>SNa: 807.3326 gef.: 807.3329,

[M+K]<sup>+</sup> ber. für C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>SK: 823.3065 gef.: 823.3071

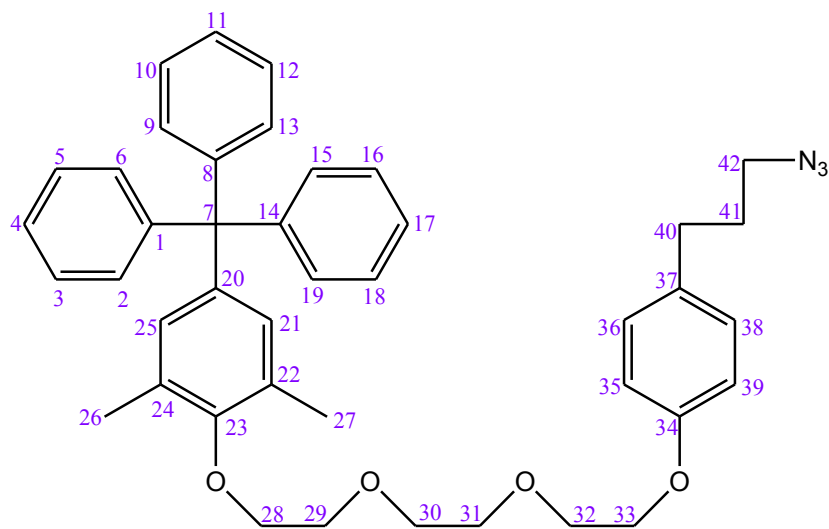
### Elementaranalyse:

C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>S (785.00 g·mol<sup>-1</sup>): ber.: C: 74.97 H: 6.68 S: 4.08

gef.: C: 74.15 H: 6.82 S: 3.96

**2-(2-(2-(2-(4-(3-Azidopropyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-1,3-dimethyl-5-tritylbenzol**

(77)



Es wurden 2.75 g (3.5 mmol, 1 eq.) Toluol-4-sulfonsäure-3-(4-(2-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propylester in 50 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und 2.5 g (38.46 mmol, 11 eq.) Natriumazid zugegeben. Die Mischung wurde 20 Stunden bei einer Badtemperatur von 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwischen 100 ml Wasser und 100 ml Ethylacetat partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmal mit Ethylacetat extrahiert (3 x 60 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, n-Hexan/Ethylacetat 2:1, R<sub>f</sub> = 0.51). Es konnten 2.18 g (3.32 mmol, 95 %) eines orange gefärbten zähen Öls isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.82-1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-41), 2.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-26,27), 2.60-2.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-40), 3.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-42), 3.77 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-30,31), 3.81-3.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-29), 3.85-3.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-32), 3.94-3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-28), 4.09-4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-33), 6.82 (s, 2H, CH, H-21,25), 6.83-6.87 (m, 2H, CH, H-35,39), 7.04-7.10 (m, 2H, CH, H-36,38), 7.15-7.27 (m, 15H, CH, H-2,3,4,5,6,9,10,11,12,13,15,16,17,18,19).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.6 (CH<sub>3</sub>, C-26,27), 30.5 (CH<sub>2</sub>, C-41), 31.7 (CH<sub>2</sub>, C-40), 50.5 (CH<sub>2</sub>, C-42), 64.4 (C<sub>q</sub>, C-7), 67.4 (OCH<sub>2</sub>, C-33), 69.8 (OCH<sub>2</sub>, C-32), 70.6 (OCH<sub>2</sub>, C-29), 70.9 (OCH<sub>2</sub>, C-30,31), 71.4 (OCH<sub>2</sub>, C-28), 114.6 (CH, C-35,39), 125.7 (CH, C-4,11,17), 127.3 (CH, C-2,6,9,13,15,19), 129.2 (CH, C-36,38), 129.3 (C<sub>q</sub>, C-22,24), 131.1 (CH, C-3,5,10,12,16,18), 131.5 (CH, C-21,25), 132.9 (C<sub>q</sub>, C-37), 141.7 (C<sub>q</sub>, C-20), 147.0 (C<sub>q</sub>, C-1,8,14), 153.7 (C<sub>q</sub>, C-23), 157.1 (C<sub>q</sub>, C-34).

**Massenspektroskopie:**

FTMS +c NSI m/z : [M+H]<sup>+</sup> ber. für C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 656.3483 gef.: 656.3493,

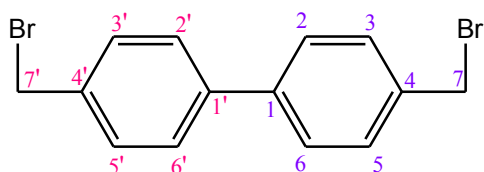
[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 673.3748 gef.: 673.3757,

[M+Na]<sup>+</sup> ber. für C<sub>42</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na: 678.3302 gef.: 678.3315

**Elementaranalyse:**

$C_{42}H_{45}N_3O_4$  ( $655.82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): ber.: C: 76.92 H: 6.92 N: 6.41

gef.: C: 76.47 H: 7.05 N: 6.24

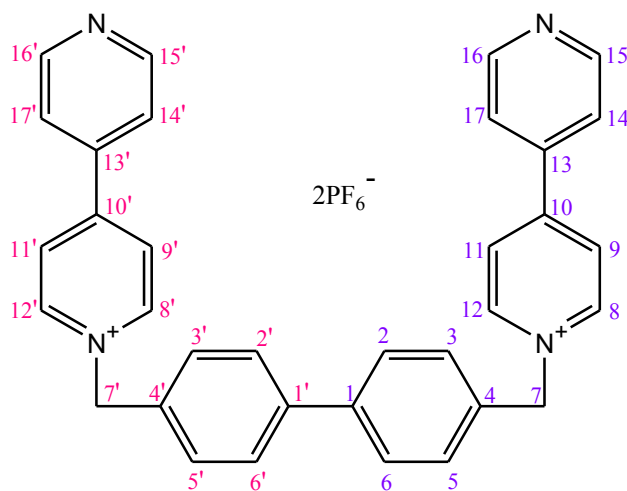
**7.7 Synthese des Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylens)****4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl (78)**

Zu den 20.02 g (130 mmol) Biphenyl und 15.5 g Paraformaldehyd, die unter Argonatmosphäre in einem 500 ml-Kolben vorgelegt wurden, wurden 45.5 ml 48 %-iger wässriger HBr-Lösung, 26 ml 85 %-iger wässriger  $H_3PO_4$ -Lösung und 52 ml 33 %-iger HBr-Lösung in HOAc gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei  $80^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre erhitzt. Dann wurde die Temperatur bis zu  $120^\circ\text{C}$  erhöht und die Reaktionslösung weitere 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen bis zur Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert, der Filterkuchen mehrmals mit Hexan gewaschen und aus Toluol/Hexan 1:1 (je 100 ml) umkristallisiert. Es wurden 15.32 g (45.05 mmol) eines weißen flockigen Pulvers erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 35 % (Lit.: 31 % <sup>[134]</sup>).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.56 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ , H-7,7'), 7.45-7.50 (m, 4H, CH, H-3,5,3',5'), 7.54-7.59 (m, 4H, CH, H-2,6,2',6').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 33.2 ( $\text{CH}_2$ , C-7,7'), 127.4 (CH, C-2,6,2',6'), 129.5 (CH, C-3,5,3',5'), 137.1 ( $\text{C}_q$ , C-1,1'), 140.5 ( $\text{C}_q$ , C-4,4').

**Schmelzpunkt:**  $175\text{--}177^\circ\text{C}$

**1,1'-[4,4'-Biphenylendimethylen]bis(4,4'-bipyridinium)Bis(hexafluorophosphat) (79)**

73.69 g (471.8 mmol, 10 eq.) 4,4'-Bipyridin und 16 g (47.05 mmol, 1 eq.) 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl wurden unter Argonatmosphäre in ca. 500 ml trockenem Acetonitril gelöst und 3 Tage am Rückfluss erhitzt. Die resultierende schlammartige Masse wurde filtriert und der Filterkuchen mit Acetonitril und Diethylether (je 3 mal) gewaschen. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in 1.7 l kochendem Wasser gelöst und heiß filtriert. Anschließend wurde die wässrige Mutterlauge nochmal bis zum Sieden erhitzt und mit 19 g  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , gelöst in 10 ml Wasser, versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus 1 L Aceton umkristallisiert. Es wurden 22.18 g (28.34 mmol) eines gelblichen Pulvers erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 60 % (Lit.: 37 %<sup>[118]</sup>).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 5.81 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ , H-7,7'), 7.56-7.62 (m, 4H, CH, H-3,5,3',5'), 7.75-7.81 (m, 8H, CH, H-2,6,2',6',14,17,14',17'), 8.30-8.37 (m, 4H, CH, H-9,11,9',11'), 8.80-8.85 (m, 4H, CH, H-15,16, 15',16'), 8.87-8.92 (m, 4H, CH, H-8,12,8',12').

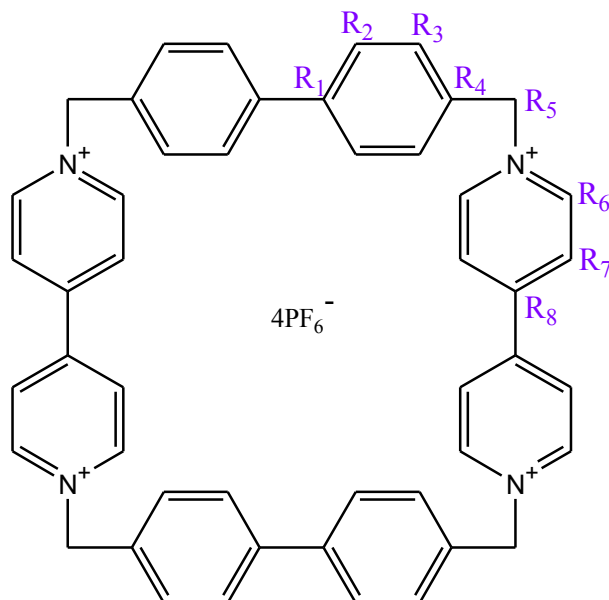
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 64.6 ( $\text{CH}_2$ , C-7,7'), 122.8 (CH, C-2,6,2',6'), 127.2 (CH, C-9,11,9',11'), 129.0 (CH, C-14,17,14',17'), 130.8 (CH, C-3,5,3',5'), 133.6 ( $\text{C}_q$ , C-1,1'), 142.0 ( $\text{C}_q$ , C-4,13,4',13'), 145.9 (CH, C-8,12,8',12'), 152.1 (CH, C-15,16,15',16'), 155.5 ( $\text{C}_q$ , C-10,10').

**Schmelzpunkt:** 147-149 °C (Lit.: 151-154 °C<sup>[118]</sup>)

### 15,24,41,50-Tetraazonia[1.0.1.0.1.0.1.0]paracyclophan tetrakis(hexafluorophosphat)

(An organic molecular square; der große Stoddart-Ring) (80)

Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen)



18.6 g (23.77 mmol, 1eq.) 1,1'-[4,4'-Biphenylendimethylen]bis(4,4'-bipyridinium)-Bis-(hexafluorophosphat), 8.08 g (23.76 mmol, 1 eq.) 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl und 97.255 g (522.76 mmol, 22 eq.) Ferrocen wurden in 1.7 l trockenem Acetonitril vorgelegt und 10 Tage bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 2 l Diethylether suspendiert. Das Gemisch wurde filtriert und der Filterkuchen dreimal säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MeOH}/2\text{ M NH}_4\text{Cl}/\text{MeNO}_2$  7:2:1,  $R_f = 0.13$ , dann  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MeCN}/\text{Essigester}/\text{Cyclohexan}/\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g und

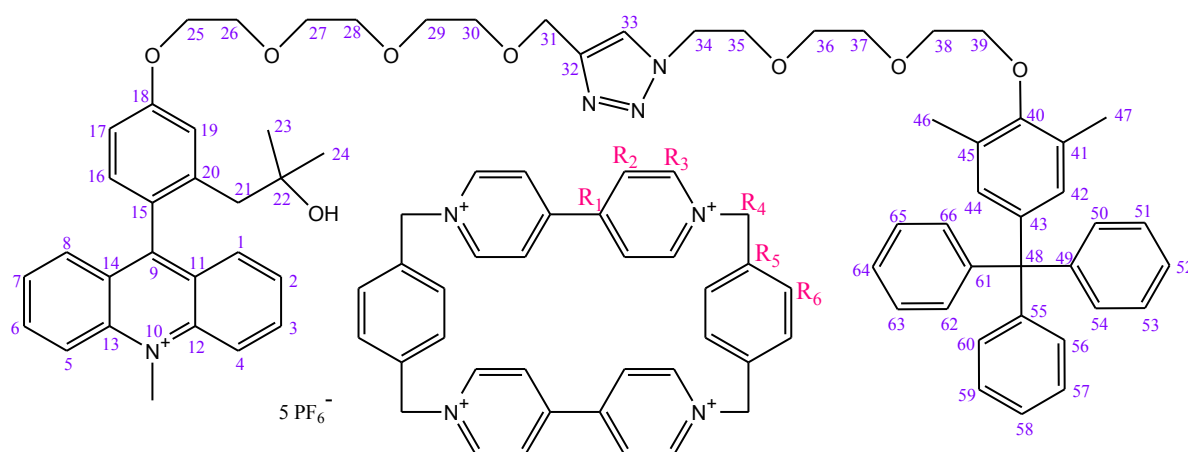
anschließend  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$  gesätt. wässr. Lös. 6:3:1,  $R_f = 0.24$ ). Die Produktfraktionen wurden gesammelt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff in Wasser aufgenommen und mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt. Der ausgefallene Niederschlag stellte das Produkt dar. Das Filtrieren erbrachte 0.6 g (0.48 mmol, 2 %) eines weißen Pulvers. (Lit.: 10 %<sup>[119]</sup>).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 5.82 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ , H- $\text{R}_5$ ), 7.54-7.64 (m, 8H, CH, H- $\text{R}_3$ ), 7.73-7.84 (m, 8H, CH, H- $\text{R}_2$ ), 8.31-8.41 (m, 8H, CH, H- $\text{R}_7$ ), 8.87-8.95 (m, 8H, CH, H- $\text{R}_6$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 64.8 ( $\text{CH}_2$ , C- $\text{R}_5$ ), 127.6 (CH, C- $\text{R}_7$ ), 129.0 (CH, C- $\text{R}_2$ ), 130.8 (CH, C- $\text{R}_3$ ), 133.5 ( $\text{C}_q$ , C- $\text{R}_1$ ), 142.1 ( $\text{C}_q$ , C- $\text{R}_4$ ), 146.1 (CH, C- $\text{R}_6$ ), 150.9 ( $\text{C}_q$ , C- $\text{R}_8$ ).

## 7.8 Rotaxansynthesen durch Click-Reaktion

### Rotaxan

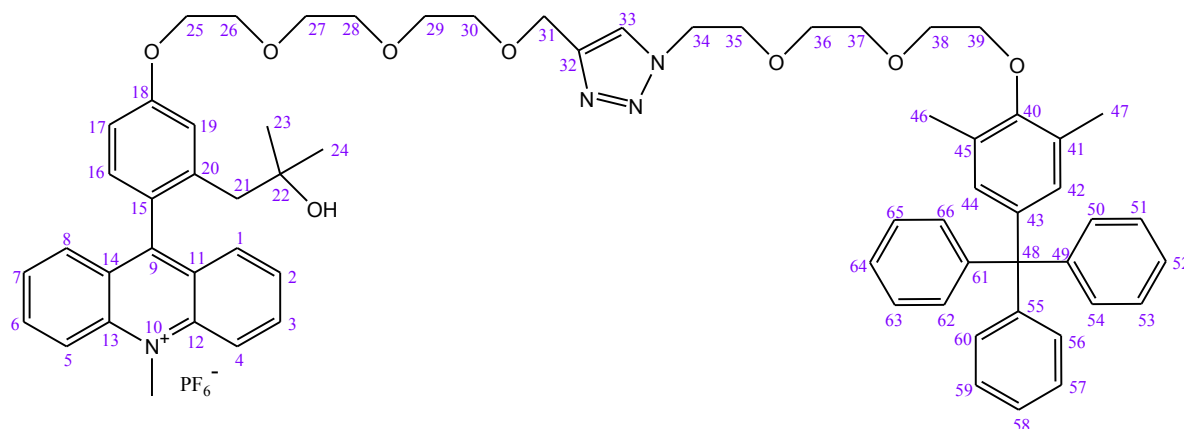


1.5 g (2.84 mmol, 1 eq.) 3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-propargyloxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman], 1.48 g (2.84 mmol, 1 eq.) 2-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)-1,3-dimethyl-5-tritylbenzyl und 4.69 g (4.26 mmol, 1.5 eq.) Cyclobis(N,N'-paraquat-p-phenylene) wurden unter Argonatmosphäre in 25 ml trockenem DMF vorgelegt und 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu der braunen Lösung wurde eine Suspension aus 0.426 g (1.7 mmol, 0.6 eq.) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und 0.59 g (2.98 mmol, 1.05 eq.) Natriumascorbat in 2 ml Wasser innerhalb von 5 min gegeben und die resultierende grasgrüne Suspension 4 Tage bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Acetonitril verdünnt, der Niederschlag filtriert und mehrmals mit Acetonitril gewaschen. Die Waschlösung und das rot-orange gefärbte Filtrat wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C eingeeengt. Der Rückstand wurde in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und so lange mit Methylenchlorid gewaschen bis die Waschlösung farblos war. Das Filtrat wurde gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wurde in 10 ml Lösungsmittelgemisch (Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g) aufgenommen und der weiße ausgefallene Feststoff, unkomplexierter Stoddart-Ring, abfiltriert. Das Filtrat, welches das Rotaxan enthalten soll, wurde am Rotationsverdampfer etwas eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,



Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g). Es konnte kein Rotaxan isoliert werden.

**9-{4-(2-(2-(2-((1-(2-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-2-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (81)**



Der dargestellte Faden ist als Nebenprodukt bei der Synthese des eben beschriebenen Rotaxans entstanden und wurde während dessen Aufarbeitung durch die Extraktion mit Dichlormethan vom Rotaxan und unkomplexiertem tetrakationischem Ring getrennt. Der Dichlormethan-Extrakt wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g,  $R_f = 0.48-0.65$ ). Die Produktfraktionen wurden gesammelt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwischen 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmal mit Dichlormethan extrahiert (2 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 2.51 g (2.1 mmol, 74 %) eines orange gefärbten Harzes isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 0.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 2.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-46,47), 2.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 3.55-3.61 (m, 10H,  $\text{OCH}_2$ , H-28,29,30,36,37), 3.64-3.71 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-27,38), 3.81-3.89 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ , H-26,35,39), 4.21-4.27 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-25), 4.45-4.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-34), 4.52 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-31), 4.80 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.89 (s, 2H, CH, H-42,44), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H, CH, H-17), 7.14-7.27 (m, 16H, CH, H-16,50,51,52,53,54,56,57,58,59,60,62,63,64,65,66), 7.39 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H, CH, H-19), 7.78 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, CH, H-2,7), 7.83 (s, 1H, CH, H-33), 8.03 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.33 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ , 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, 2H, CH, H-4,5).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 16.7 ( $\text{CH}_3$ , C-46,47), 29.8 ( $\text{CH}_3$ , C-23,24), 39.4 (N- $\text{CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2$ , C-21), 50.8 ( $\text{CH}_2$ , C-34), 64.7 ( $\text{CH}_2$ , C-31), 65.3 ( $\text{C}_q$ , C-48), 68.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-25), 69.9 ( $\text{OCH}_2$ , C-35), 70.1 ( $\text{OCH}_2$ , C-26), 70.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-30), 70.9 ( $\text{OCH}_2$ , C-38), 71.0, 71.1 ( $\text{OCH}_2$ , C-28,29,36,37), 71.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-27), 71.3 ( $\text{C}_q$ , C-22), 72.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-39), 113.4 (CH, C-17), 119.2 (CH, C-4,5,19), 124.8 (CH, C-33),

126.8 (CH, C-52,58,64), 126.9 (C<sub>q</sub>, C-15), 127.7 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.3 (CH, C-2,7), 128.5 (CH, C-50,54,56,60,62,66), 130.7 (C<sub>q</sub>, C-41,45), 131.6 (CH, C-1,8,51,53,57,59,63,65), 132.1 (CH, C-42,44), 132.8 (CH, C-16), 139.4 (CH, C-3,6), 141.0 (C<sub>q</sub>, C-20), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 142.9 (C<sub>q</sub>, C-32,43), 148.1 (C<sub>q</sub>, C-49,55,61), 154.7 (C<sub>q</sub>, C-40), 160.6 (C<sub>q</sub>, C-9), 163.5 (C<sub>q</sub>, C-18).

### Massenspektroskopie:

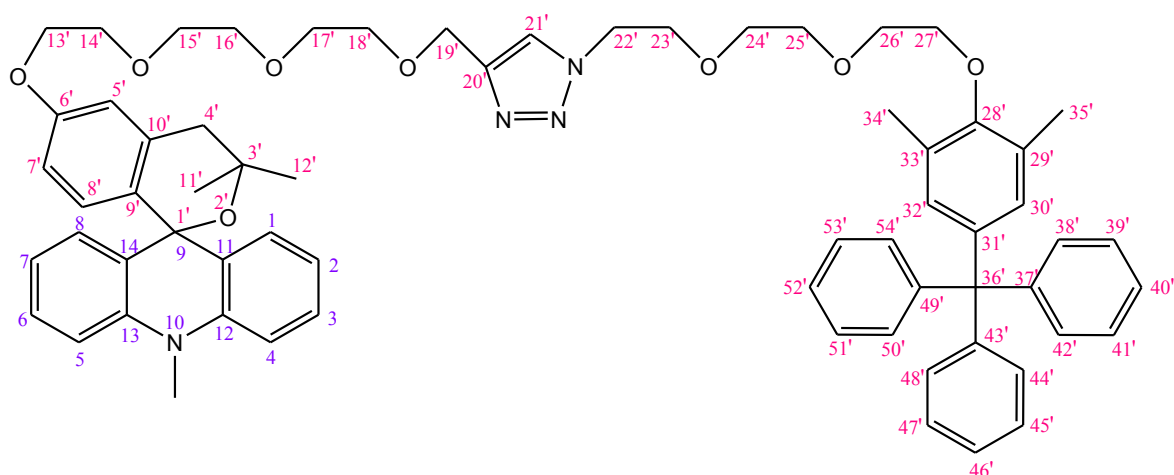
FTMS +p ESI m/z : [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]<sup>2+</sup> ber. für C<sub>66</sub>H<sub>73</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Na: 536.2658 gef.: 536.2654,

[M<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>66</sub>H<sub>73</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>: 1049.5423 gef.: 1049.5423,

[M<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>66</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Na: 1071.5242 gef.: 1071.5244,

[M<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>66</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>K: 1087.4982 gef.: 1087.4980

### 3',3'-Dimethyl-6'-{2-(2-(2-((1-(2-(2-(2-(2,6-dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (82)



1 g (0.837 mmol) des entsprechenden Acridiniumfadens wurde in 10 ml Chloroform aufgenommen, mit 3 ml Triethylamin versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Chloroform/Et<sub>3</sub>N 95:5). Es wurde eine fast quantitative Menge des Acridanfadens (0.86 g, 0.82 mmol) als orange gefärbtes Harz isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-11',12'), 2.17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-34',35'), 2.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-4'), 3.57 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.61-3.75 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>, H-15',16',17',18',24',25'), 3.76-3.80 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-26'), 3.84-3.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-14',23'), 3.92-3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-27'), 4.12-4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-13'), 4.48-4.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-22'), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-19'), 6.70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, CH, H-7'), 6.74 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, CH, H-5'), 6.82 (s, 2H, CH, H-30',32'), 6.84-6.89 (m, 3H, CH, H-3,6,8'), 7.05-7.10 (m, 4H, CH, H-1,4,5,8), 7.15-7.29 (m, 17H, CH, H-2,7,38',39',40',41',42',44',45',46', 47',48',50',51',52',53',54'), 7.74 (s, 1H, CH, H-21').

(400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 1.13 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-11',12'), 2.15 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-34',35'), 2.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-4'), 3.55-3.66 (m, 15H, N- $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ , H-15',16',17',18',24',25'), 3.70-3.74 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-26'), 3.78-3.82 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-14'), 3.85-3.89 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-23'), 3.90-3.93 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-27'), 4.10-4.14 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ , H-13'), 4.49-4.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-22'), 4.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-19'), 6.74 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, CH, H-7'), 6.80-85 (m, 4H, CH, H-3,6,5',8'), 6.86 (s, 2H, CH, H-30',32'), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, CH, H-4,5), 7.13-7.29 (m, 19H, CH, H-1,2,7,8,38',39',40',41',42', 44',45',46', 47',48',50',51',52',53',54'), 7.93 (s, 1H, CH, H-21').

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16.6 ( $\text{CH}_3$ , C-34',35'), 29.5 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 33.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 42.0 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 50.2 ( $\text{CH}_2$ , C-22'), 64.4 ( $\text{CH}_2$ , C-19'), 64.5 ( $\text{C}_q$ , C-36'), 67.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-13'), 69.5, 69.6 ( $\text{OCH}_2$ , C-14',23'), 69.7 ( $\text{OCH}_2$ , C-18'), 70.5 ( $\text{OCH}_2$ , C-26'), 70.6 (3C), 70.7 (2C) ( $\text{OCH}_2$ , C-15',16',17',24',25'), 71.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-27'), 72.5 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 75.8 (spiro C, C-9/1'), 112.4 (CH, C-1,8), 112.5 (CH, C-7'), 113.8 (CH, C-5'), 119.6 (CH, C-3,6), 123.7 (CH, C-21'), 125.7 (CH, C-40',46',52'), 127.3 (CH, C-38',42',44',48',50',54'), 127.5 (CH, C-2,7), 128.1 (CH, C-4,5), 129.1 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 129.2 ( $\text{C}_q$ , C-29',33'), 130.1 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 130.5 (CH, C-8'), 131.1 (CH, C-39',41',45',47',51',53'), 131.6 (CH, C-30',32'), 136.6 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 141.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 141.8 ( $\text{C}_q$ , C-31'), 144.9 ( $\text{C}_q$ , C-20'), 146.9 ( $\text{C}_q$ , C-37',43',49'), 153.6 ( $\text{C}_q$ , C-28'), 157.4 ( $\text{C}_q$ , C-6').

(100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 17.8 ( $\text{CH}_3$ , C-34',35'), 30.7 ( $\text{CH}_3$ , C-11',12'), 34.8 (N- $\text{CH}_3$ ), 43.4 ( $\text{CH}_2$ , C-4'), 51.6 ( $\text{CH}_2$ , C-22'), 66.0 ( $\text{CH}_2$ , C-19'), 66.2 ( $\text{C}_q$ , C-36'), 69.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-13'), 71.1, 71.2 ( $\text{OCH}_2$ , C-14',23'), 71.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-18'), 72.0 ( $\text{OCH}_2$ , C-26'), 72.1 (2C), 72.2 (2C), 72.3 ( $\text{OCH}_2$ , C-15',16',17',24',25'), 73.4 ( $\text{OCH}_2$ , C-27'), 74.1 ( $\text{C}_q$ , C-3'), 77.6 (spiro C, C-9/1'), 114.4 (CH, C-1,8), 114.4 (CH, C-7'), 115.6 (CH, C-5'), 121.4 (CH, C-3,6), 125.7 (CH, C-21'), 127.7 (CH, C-40',46',52'), 129.3 (CH, C-38',42',44',48',50', 54'), 129.4 (CH, C-2,7), 129.6 (CH, C-4,5), 131.1 ( $\text{C}_q$ , C-11,14), 131.4 ( $\text{C}_q$ , C-29',33'), 131.6 ( $\text{C}_q$ , C-9'), 132.0 (CH, C-8'), 132.8 (CH, C-39',41',45',47',51',53'), 133.3 (CH, C-30',32'), 138.5 ( $\text{C}_q$ , C-10'), 143.1 ( $\text{C}_q$ , C-12,13), 143.6 ( $\text{C}_q$ , C-31'), 146.4 ( $\text{C}_q$ , C-20'), 148.9 ( $\text{C}_q$ , C-37',43',49'), 155.8 ( $\text{C}_q$ , C-28'), 159.7 ( $\text{C}_q$ , C-6').

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI  $m/z$  :  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$  ber. für  $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$ : 525.2748 gef.: 525.2748,

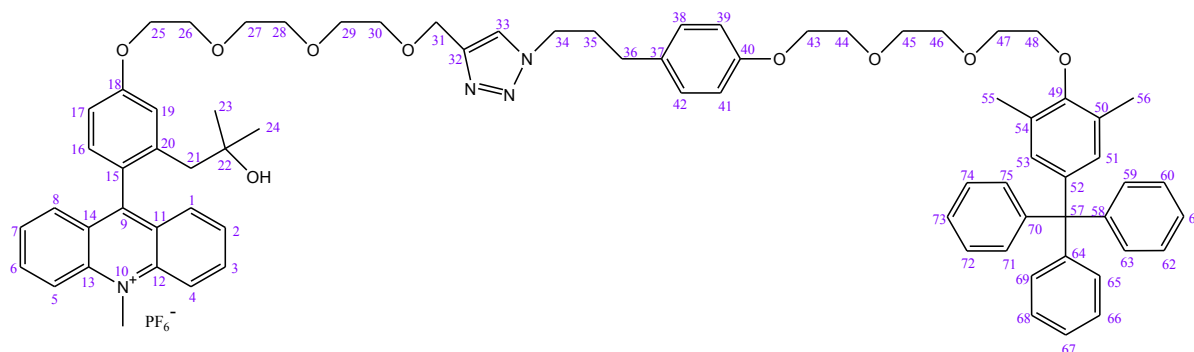
$[\text{M}+\text{H}^++\text{Na}^+]^{2+}$  ber. für  $\text{C}_{66}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}$ : 536.2658 gef.: 536.2656,

$[\text{M}+\text{H}]^+$  ber. für  $\text{C}_{66}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{O}_8$ : 1049.5423 gef.: 1049.5423,

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  ber. für  $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}$ : 1071.5242 gef.: 1071.5248,

$[\text{M}+\text{K}]^+$  ber. für  $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8\text{K}$ : 1087.4982 gef.: 1087.4979

**9-{4-(2-(2-(2-((1-(3-(4-(2-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-phenyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-2-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenyl}-10-methylacridiniumhexafluorophosphat (83)**



260 mg (0.493 mmol, 1 eq.) 3',3'-Dimethyl-6'-(2-(2-(2-propargyloxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman], 323 mg (0.493 mmol, 1 eq.) 2-(2-(2-(2-(4-(3-Azidopropyl)-phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-1,3-dimethyl-5-tritylbenzol und 570 mg (0.455 mmol, 0.92 eq.) Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) wurden unter Argonatmosphäre in 8 ml trockenem DMF vorgelegt und 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer Suspension aus 75 mg (0.3 mmol, 0.61 eq.) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und 103 mg (0.52 mmol, 1.05 eq.) Natriumascorbat in 1.5 ml Wasser tropfenweise versetzt und die resultierende Suspension 2 Tage bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Acetonitril verdünnt, der Niederschlag filtriert und mehrmals mit Acetonitril gewaschen. Die Waschlösung und das gelb-orange gefärbte Filtrat wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C eingeeengt. Der Rückstand wurde in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und so lange mit Methylenchlorid gewaschen bis die Waschlösung farblos war. Das Filtrat wurde gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wurde in 5 ml Lösungsmittelgemisch (Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/ $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g) aufgenommen und der weiße ausgefallene Feststoff, unkomplexierter Stoddart-Ring („an organic molecular square“), abfiltriert. Das Filtrat, welches das Rotaxan enthalten soll, wurde am Rotationsverdampfer etwas eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g). Es konnte kein Rotaxan erhalten werden.

Der Methylenchlorid-Extrakt, welcher den „Faden“ enthält, wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Acetonitril/Essigester/Cyclohexan/  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  40ml:20ml:10ml:0.7g,  $R_f = 0.62$ ). Die Produktfraktionen wurden gesammelt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwischen 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan partitioniert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase nochmal mit Dichlormethan extrahiert (2 x 10 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer konnten 498 mg (0.375 mmol, 76 %) eines orange gefärbten Harzes isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\text{M}^+\text{PF}_6^-$ : 0.76 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-23,24), 2.07-2.13 (m, 8H,  $\text{CH}_3$ , H-55,56,  $\text{CH}_2$ , H-35), 2.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-21), 2.44-2.51 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-36), 3.59-3.71 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ , H-27,28,29,30, 45,46), 3.71-3.76 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-44,47), 3.85-3.90 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ , H-26,48), 3.99-4.03 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ,

H-43), 4.23-4.28 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-25), 4.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-34), 4.58 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-31), 4.79 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 6.73-6.78 (m, 2H, CH, H-39,41), 6.87 (s, 2H, CH, H-51,53), 7.00-7.05 (m, 2H, CH, H-38,42), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, CH, H-17), 7.14-7.26 (m, 16H, CH, H-16,59,60,61,62, 63,65,66,67,68,69,71,72,73,74,75), 7.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H, CH, H-19), 7.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7, 6.7 Hz, CH, H-2,7), 7.89 (br s, 1H, CH, H-33), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-1,8), 8.32 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2, 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, CH, H-3,6), 8.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, 2H, CH, H-4,5).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN), M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: 16.7 (CH<sub>3</sub>, C-55,56), 29.8 (CH<sub>3</sub>, C-23,24), 32.1 (CH<sub>2</sub>, C-36), 32.5 (CH<sub>2</sub>, C-35), 39.4 (N-CH<sub>3</sub>), 46.8 (CH<sub>2</sub>, C-21), 50.4 (CH<sub>2</sub>, C-34), 65.0 (C<sub>q</sub>, C-57), 65.3 (CH<sub>2</sub>, C-31), 68.3 (OCH<sub>2</sub>, C-43), 68.6 (OCH<sub>2</sub>, C-25), 70.1 (OCH<sub>2</sub>, C-26), 70.3 (OCH<sub>2</sub>, C-44), 71.0 (OCH<sub>2</sub>, C-47), 71.1, 71.3 (OCH<sub>2</sub>, C-27,28,29,30,45,46), 71.3 (C<sub>q</sub>, C-22), 72.4 (OCH<sub>2</sub>, C-48), 113.5 (CH, C-17), 115.3 (CH, C-39,41), 119.1 (CH, C-19), 119.3 (CH, C-4,5), 124.8 (CH, C-33), 126.7 (CH, C-61,67,73), 126.9 (C<sub>q</sub>, C-15), 127.6 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 128.3 (CH, C-2,7), 128.5 (CH, C-59,63,65,69,71,75), 130.3 (CH, C-38,42), 130.6 (C<sub>q</sub>, C-50,54), 131.6 (CH, C-60,62,66,68,72,74), 131.7 (CH, C-1,8), 132.1 (CH, C-51,53), 132.8 (CH, C-16), 133.9 (C<sub>q</sub>, C-37), 139.3 (CH, C-3,6), 141.0 (C<sub>q</sub>, C-20), 142.5 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 142.9 (C<sub>q</sub>, C-52), 148.1 (C<sub>q</sub>, C-58,64,70), 154.7 (C<sub>q</sub>, C-49), 158.1 (C<sub>q</sub>, C-40), 160.6 (C<sub>q</sub>, C-9), 163.5 (C<sub>q</sub>, C-18).

### Massenspektroskopie:

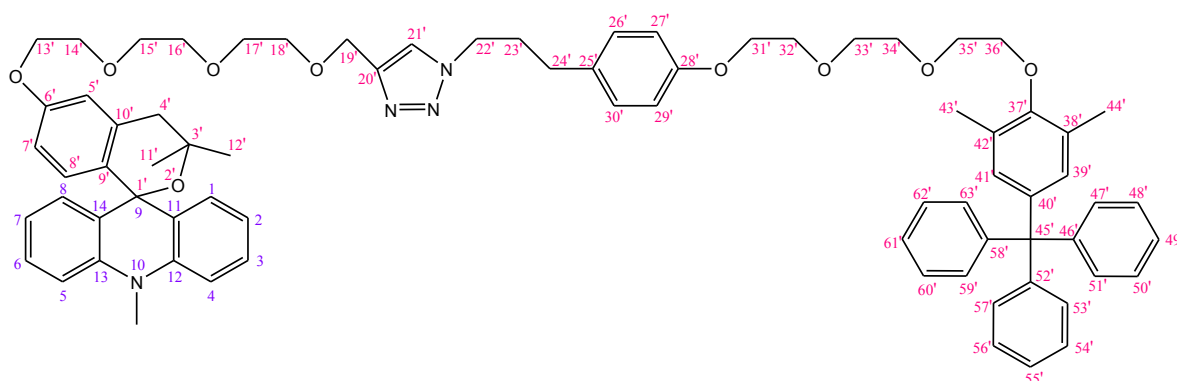
FTMS +p ESI m/z : [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]<sup>2+</sup> ber. für C<sub>75</sub>H<sub>83</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Na: 603.3023 gef.: 603.3028,

[M<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>75</sub>H<sub>83</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: 1183.6155 gef.: 1183.6153

### UV-Vis-Spektroskopie:

λ<sub>max</sub> (Acetonitril) = 260.50, 359.50, 433.00 nm

### 3',3'-Dimethyl-6'-{2-(2-(2-((1-(3-(4-(2-(2-(2,6-Dimethyl-4-tritylphenoxy)ethoxy)ethoxy)-ethoxy)phenyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy}-10-methylspiro[acridan-9,1'-isochroman] (84)



450 mg (0.338 mmol) des entsprechenden Acridiniumfadens wurden in 10 ml Chloroform aufgenommen, mit 3 ml Triethylamin versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels

Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Chloroform/Et<sub>3</sub>N 95:5). Es wurde eine fast quantitative Menge des Acridanfadens (395 mg, 0.334 mmol) als orange gefärbtes Harz isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, H-11',12'), 2.13-2.22 (m, 8H, CH<sub>3</sub>, H-43',44', CH<sub>2</sub>, H-23'), 2.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-24'), 2.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-4'), 3.57 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.67-3.78 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>, H-15',16',17',18',33',34'), 3.81-3.84 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-35'), 3.85-3.89 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, H-14',32'), 3.94-3.98 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-36'), 4.08-4.12 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-31'), 4.13-4.16 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, H-13'), 4.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, H-22'), 4.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, H-19'), 6.70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H, CH, H-7'), 6.74 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, CH, H-5'), 6.81 (s, 2H, CH, H-39',41'), 6.82-6.89 (m, 5H, CH, H-3,6,8',27',29'), 7.03-7.10 (m, 6H, CH, H-1,4,5,8,26',30'), 7.14-7.30 (m, 17H, CH, H-2,7,47', 48',49',50',51',53',54',55',56',57',59',60',61',62',63'), 7.52 (s, 1H, CH, H-21').

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.6 (CH<sub>3</sub>, C-43',44'), 29.5 (CH<sub>3</sub>, C-11',12'), 31.5 (CH<sub>2</sub>, C-24'), 31.8 (CH<sub>2</sub>, C-23'), 33.5 (N-CH<sub>3</sub>), 42.0 (CH<sub>2</sub>, C-4'), 49.4 (CH<sub>2</sub>, C-22'), 64.4 (CH<sub>2</sub>, C-19'), 64.7 (C<sub>q</sub>, C-45'), 67.3 (OCH<sub>2</sub>, C-13'), 67.4 (OCH<sub>2</sub>, C-31'), 69.7, 69.7, 69.8 (OCH<sub>2</sub>, C-14',18',32'), 70.5 (OCH<sub>2</sub>, C-35'), 70.6, 70.8, 70.9 (OCH<sub>2</sub>, C-15',16',17',33',34'), 71.4 (OCH<sub>2</sub>, C-36'), 72.5 (C<sub>q</sub>, C-3'), 75.8 (spiro C, C-9/1'), 112.4 (CH, C-1,8), 112.5 (CH, C-7'), 113.8 (CH, C-5'), 114.7 (CH, C-27',29'), 119.6 (CH, C-3,6), 122.4 (CH, C-21'), 125.7 (CH, C-49',55',61'), 127.3 (CH, C-47',51',53',57',59',63'), 127.5 (CH, C-2,7), 128.1 (CH, C-4,5), 129.1 (C<sub>q</sub>, C-11,14), 129.3 (CH, C-26',30'), 129.3 (C<sub>q</sub>, C-38',42'), 130.1 (C<sub>q</sub>, C-9'), 130.5 (CH, C-8'), 131.1 (CH, C-48',50',54',56',60',62'), 131.6 (CH, C-39',41'), 132.3 (C<sub>q</sub>, C-25'), 136.6 (C<sub>q</sub>, C-10'), 141.1 (C<sub>q</sub>, C-12,13), 141.7 (C<sub>q</sub>, C-40'), 145.1 (C<sub>q</sub>, C-20'), 147.0 (C<sub>q</sub>, C-46',52',58'), 153.7 (C<sub>q</sub>, C-37'), 157.3 (C<sub>q</sub>, C-28'), 157.4 (C<sub>q</sub>, C-6').

### Massenspektroskopie:

FTMS +p ESI m/z : [M+H<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]<sup>2+</sup> ber. für C<sub>75</sub>H<sub>83</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Na: 603.3023 gef.: 603.3024,

[M+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> ber. für C<sub>75</sub>H<sub>83</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: 1183.6155 gef.: 1183.6155

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**
- [2] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**
- [3] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 25, 3404-3418
- [4] Y. Hirschberg, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1950**, 231, 903
- [5] H.G.O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1976**
- [6] S.K.W. Schmidt-Schäffer, *Dissertation, Neuartige photoschaltbare Rotaxane*, HU-Berlin, **2004**
- [7] M.V. Peters, *Dissertation, Photoschaltbare Katalysatoren*, HU-Berlin, **2008**
- [8] M. Irie, in *Molecular Switches*, **2001**, S. 37-62
- [9] C. Lenoble, R.S. Becker, *J. Photochem.* **1986**, *33*, 187-197
- [10] W. Zhou, D. Chen, J. Li, J. Xu, J. Lv, H. Liu and Y. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 20, 3929-3932
- [11] F.M. Raymo, S. Giordani, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3475-3478
- [12] R. Guglielmetti, in *Photochromism (Revised Edition)*, **2003**, S. 314-466
- [13] E. Fischer, *Chem. unserer Zeit*, **1975**, *9*, 85-95
- [14] E.R. Sachs, N.G. Leschenjuk, V.P. Martynova, A.I. Ponjaev, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *68*, 2, 311-323
- [15] L.E. Manring, K.S. Peters, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3516
- [16] W. Abraham, K. Buck, M. Orda- Zgadza, S. Schmidt-Schäffer and U.-W. Grummt, *Chem. Commun.* **2007**, 3094-3096
- [17] W. Abraham, A. Wlosnewski, K. Buck und S. Jacob, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 142-154
- [18] S. Schmidt-Schäffer, L. Grubert, U.W. Grummt, K. Buck and W. Abraham, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 378-398
- [19] W. Abraham, L. Grubert, U.W. Grummt, K. Buck, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3562-3568
- [20] U. Pischel, *Diplomarbeit*, HU-Berlin, **1998**
- [21] U. Pischel, W. Abraham, W. Schnabel, U. Müller, *Chem. Commun.* **1997**, 1383-1384
- [22] T.M. Grigor'eva, V.L. Ivanov, M.G. Kuz'min, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 2, 423-428
- [23] A.J. Ackmann, J.M.J. Frechet, *Chem. Commun.* **1996**, 605-606
- [24] M.M. Orda-Zgadza, *Dissertation, Neuartige photoschaltbare Makrocyclen und Pseudorotaxane auf Acridanbasis*, HU-Berlin, **2005**

- [25] M. Orda-Zgadaj, W. Abraham, *Synthesis* **2007**, 21, 3345-3356
- [26] A. Vetter, *Dissertation, Rotaxane mit photochemisch steuerbarer Translation des Makrozyklus*, HU-Berlin, **2010**
- [27] W. Abraham in *Organic Photochemistry and Photobiology*, third ed. (A. Griesbeck, M. Oelgemöller and F. Ghetti eds.), CRC Press, Boca Raton London New York, **2012**, S. 419-443
- [28] Y. Duo, S. Jacob, W. Abraham, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3549-3559
- [29] A. Raskosova, W. Abraham, in *Tag der Chemie* **2008** (Abstract)
- [30] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1900**, 33, 3771-3775
- [31] D. Radulescu, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 1, 1023-1026
- [32] K.-H. Hellwich, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4073-4089
- [33] R.M. Beesley, C.K. Ingoldt, J.F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1915**, 1080-1106
- [34] D. Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 3. Auflage, 1. Korrig. Nachdruck, **1986**, S. 28-31, S. 124
- [35] W.E. Parham, L.D. Jones, and Y.A. Sayed, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 7, 1184-1186
- [36] W.E. Parham, D.C. Egberg, Y.A. Sayed, R.W. Thraikill, G.E. Keyser, M. Neu, W.C. Montgomery, and L.D. Jones, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 15, 2628-2633
- [37] A. Hantzsch und M. Kalb, *Chem. Ber.* **1899**, 32, 3, 3109-3131
- [38] H. Decker, *Chem. Ber.* **1902**, 35, 3, 3068-3079
- [39] H. Decker und P. Becker, *Chem. Ber.* **1913**, 46, 1, 969-978
- [40] R.M. Acheson, *Acridines*, London, **1956**
- [41] V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, I.Ya. Postovskii, L.M. Osenova, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* **1973**, 1291
- [42] O.N. Chupakhin, I.Ya. Postovskii, V.L. Rusinov, L.M. Naumova, N.A. Kljuev, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1975**, XI, 6, 1324-1328
- [43] H. Decker und T. Hock, *Chem. Ber.* **1904**, 37, 1, 1002-1012
- [44] H. Decker und C. Schenk, *Chem. Ber.* **1906**, 39, 1, 748-752
- [45] A. Bernthsen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1884**, 1, 224
- [46] O.N. Chupakhin, V.A. Trofimov and Z.V. Pushkareva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1969**, 188, 376
- [47] V.A. Trofimov, O.N. Chupakhin, Z.V. Pushkareva, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* **1971**, 5, 653-654



- [48] O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, I. Ya. Postovskii, *Zhurnal Organicheskoy Khimii* **1976**, XII, 7, 1553-1557
- [49] V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.A. Trofimov, M.I. Kollegova, I.Ya. Postovskii, *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii* **1972**, 2, 216-219
- [50] F. Kröhnke, H. L. Honig, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 10, 2215-2225
- [51] O.N. Chupakhin, I.Ya. Postovskii, V.I. Shilov, V.A. Trofimov, *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii* **1975**, 6, 817-820
- [52] O.N. Chupakhin, V.I. Shilov, I.Ya. Postovskii, V.A. Trofimov, *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii* **1976**, 2, 266-271
- [53] H. Bünzly und H. Decker, *Chem. Ber.* **1904**, 37, 1, 575-577
- [54] K. Lehmstedt und F. Dostal, *Chem. Ber.* **1939**, 72, 4, 804-806
- [55] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, 7.Auflage, **2005**
- [56] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1989**
- [57] J.R. Platt, *J. chem. Physics* **1949**, 17, 5, 484-495
- [58] H.B. Kleven, J.R. Platt, *J. chem. Physics* **1949**, 17, 5, 470-481
- [59] V. Zanker, E. Erhardt, F. Mader und J. Thies, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **1966**, 48, 179-195
- [60] V. Zanker und B. Schneider, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **1969**, 68, 19-29
- [61] V. Zanker and B. Schneider, *Tetrahedron Letters* **1969**, 19, 1497
- [62] D. Zhou, R. Khatmullin, J. Walpita, N.A. Miller, H.L. Luk, S. Vyas, C.M. Hadad, K.D. Glusac, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11301-11303
- [63] K. Kano, B. Zhou, S. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1987**, 60, 1041-1047
- [64] B. Zhou, K. Kano, S. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1988**, 61, 1633-1640
- [65] V. Zanker, E. Erhardt, J. Thies, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1966**, 21 b, 102-108
- [66] S.A. Jonker, S.I. van Dijk, K. Goubitz, C.A. Reiss, W. Schuddeboom and J.W. Verhoeven, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 183, 273-282
- [67] S.A. Jonker, F. Ariese and J.W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, 108, 109-115
- [68] G. Jones II, M.S. Farahat, S.R. Greenfield, D.J. Gosztola and M.R. Wasielewski, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 40-46
- [69] A. Raskosova, R. Stößer, W. Abraham, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3964-3966

- [70] P.Y. Bruice, *Organische Chemie*, Pearson Education Deutschland GmbH, München, **2007**
- [71] H.J. Reich, W.S. Goldenberg, A.W. Sanders, K.L. Jantzi, C.C. Tzschucke, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12, 3509-3521
- [72] G. von Büнау, T. Wolff, *Photochemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**
- [73] O.N. Chupakhin, I.Ya. Postovskii, V.L. Rusinov, L.I. Mikisheva, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* **1975**, *6*, 814-816
- [74] M.M. Kreevoy, In-Sook Han Lee, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44 a*, 418-426
- [75] A.K. Colter, A.G. Parsons, K. Foohey, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2237-2240
- [76] A.K. Colter, G. Saito, F.J. Sharom, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2741-2751
- [77] A.K. Colter, C.C. Lai, T.W. Williamson, R.E. Berry, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2544-2551
- [78] D.H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, **1991**
- [79] L. Snyder, A.I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 26, 7507-7515
- [80] E. Bergmann, A. Weizmann, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1327-1331
- [81] G.W. Morrow, Y. Chen, J.S. Swenton, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4/5, 655-664
- [82] K.R. Wursthorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 9, 2779-2789
- [83] J. Joseph, E. Kuruvilla, A.T. Achuthan, D. Ramaiah, G.B. Schuster, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 6, 1230-1235
- [84] S. Fukuzumi, J. Yuasa, N. Satoh, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 24, 7585-7594
- [85] R.M.G. Roberts, D. Ostovic, M.M. Kreevoy, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 257-265
- [86] M.L. Gross, D.H. Blank, W.M. Welch, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 8, 2104-2109
- [87] A.L. James, J.D. Perry, A. Rigby, S.P. Stanforth, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 5, 1418-1421
- [88] R.J. Kinney, W.D. Jones, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 25, 7902-7915
- [89] G. Wittig, D. Wittenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *606*, 1-23
- [90] N. Murugesan, Zh. Gu, P.D. Stein, S. Bisaha, S. Spergel, R. Girotra, V.G. Lee, J. Lloyd, R.N. Misra, J. Schmidt, A. Mathur, L. Stratton, Y.F. Kelly, E. Bird, T. Waldron, E.C.-K. Liu, R. Zhang, H. Lee, R. Serafino, B. Abboa-Offei, P. Mathers, M. Giancarli, A.A. Seymour, M.L. Webb, S. Moreland, J.C. Barrish, J.T. Hunt, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 26, 5198-5218
- [91] P. Wan, M.J. Davis, M.-A. Teo, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6, 1354-1359
- [92] J.A. King, F.H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2335-2338
- [93] D.F. Biggs, A.F. Casy, Ih Chu, R.T. Coutts, *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 4, 472-475

- [94] M. Suzuki, H. Koyano, R. Noyori, H. Hashimoto, M. Negishi, A. Ichikawa, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 13, 2635-2658
- [95] G.G. Gurzadyan and S. Steenken, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1808-1815
- [96] D. Philp, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242-1286
- [97] P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K.R. Dress, E. Ishow, C.J. Kleverlaan, O. Kocian, J.A. Preece, N. Spencer, J.F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 19, 3558-3574
- [98] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, **1999**
- [99] F. Vögtle, *Neue Catenane und Rotaxane in der Supramolekularen Chemie*, Vorträge der Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften: Natur-, Ingenieur- und Wirtschaftswissenschaften, N 419, **1996**, S. 7-35
- [100] W. Clegg, C. Gimenez-Saiz, D.A. Leigh, A. Murphy, A.M.Z. Slawin, S.J. Teat, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4124-4129
- [101] R.A. Bissell, E. Cordova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137
- [102] Y. Jiang, J.-B. Guo, C.-F. Chen, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4248-4251
- [103] H.-R. Tseng, S.A. Vignon, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1529-1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1491-1495
- [104] K. Nikitin, E. Lestini, J.K. Stolarczyk, H. Müller-Bunz, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1117-1128
- [105] C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradsky, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, J.R. Heath, *Science* **1999**, *285*, 391-394
- [106] C.P. Collier, G. Mattersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172-1175
- [107] V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A.H. Flood, J.F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178-1183
- [108] A. Altieri, G. Bottari, F. Dehez, D.A. Leigh, J.K.Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2398-2402
- [109] S. Saha, J.F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 77-92
- [110] G.M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395-398
- [111] C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1, 21-24
- [112] I.T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724; I.T. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 301-304
- [113] B. Hudson, A.J. Vinograd, *Nature* **1967**, 216, 647

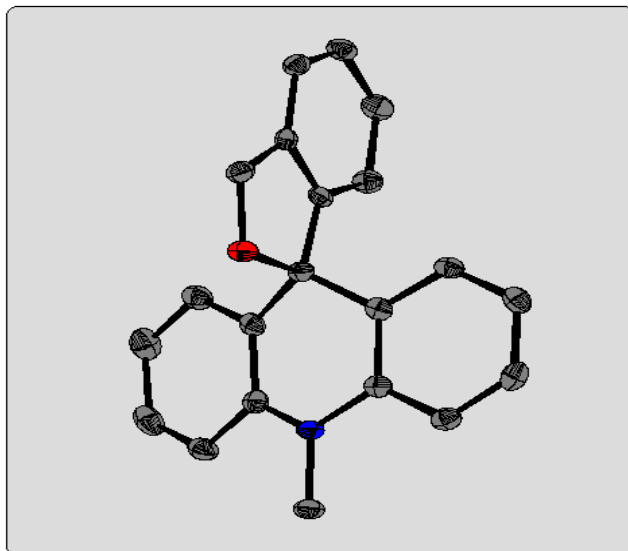
- [114] S.A. Wasserman, N.R. Cozzarelli, *Science* **1986**, 232, 951
- [115] P.L. Anelli, P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M.T. Gandolfi, T.T. Goodnow, A.E. Kaiser, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M.V. Reddington, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Vicent, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193-218
- [116] A. Wlosnewski, *Dissertation, Schaltbare Rotaxane auf Basis des 9-(4-Aminoaryl)-methoxy-acridan/Acridium-Systems*, HU-Berlin, **2011**
- [117] A. Vetter, W. Abraham, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 4666-4681
- [118] D.B. Amabilino, P.R. Ashton, C.L. Brown, E. Cordova, L.A. Godinez, T.T. Goodnow, A.E. Kaifer, S.P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F.M. Raymo, A.S. Reder, M.T. Rutland, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4, 1271-1293
- [119] M. Asakawa, P.R. Ashton, S. Menzer, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 7, 877-893
- [120] P.R. Ashton, S. Menzer, F.M. Raymo, G.K.H. Shimizu, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 487-490
- [121] N.B. Barhate, A.S. Gajare, R.D. Wakharkar and A.V. Bedekar, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 6349-6350
- [122] N.B. Barhate, A.S. Gajare, R.D. Wakharkar and A.V. Bedekar, *Tetrahedron* **1999**, 55, 11127-11142
- [123] V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484-3530
- [124] E. Breitmaier, *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*, B. G. Teubner Stuttgart, **1990**
- [125] M.C.T. Fyfe, P.T. Glink, S. Menzer, J.F. Stoddart, A.J.P. White and D.J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2158-2160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2068-2070
- [126] V. Aucagne, K.D. Hänni, D.A. Leigh, P.L. Lusby, D.B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7, 2186-2187
- [127] O.Š. Miljanić, W.R. Dichtel, S. Mortezaei, J.F. Stoddart, *Org. Lett.* **2006**, 8, 21, 4835-4838
- [128] W.R. Dichtel, O.Š. Miljanić, J.M. Spruell, J.R. Heath, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10388-10390
- [129] I. Aprahamian, W.R. Dichtel, T. Ikeda, J.R. Heath, J.F. Stoddart, *Org. Lett.* **2007**, 9, 7, 1287-1290
- [130] J.J. Gassensmith, L. Barr, J.M. Baumes, A. Paek, A. Nguyen, B.D. Smith, *Org. Lett.* **2008**, 10, 15, 3343-3346
- [131] K.M. Mullen, M.J. Gunter, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9, 3336-3350
- [132] S. Durot, P. Mobian, J.-P. Collin and J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8496-8503
- [133] G. Lu, S. Lam, K. Burgess, *Chem. Commun.* **2006**, 15, 1652-1654

- [134] A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, *15*, 6227-6238
- [135] F. Vögtle, W.M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, *9*, 1356-1358
- [136] D.B. Amabilino, P.R. Ashton, M.S. Tolley, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, *9*, 1358-1362
- [137] A. Dadabhoy, S. Faulkner, P.G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 348-357
- [138] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**, 741
- [139] U.W. Grummt, K.H. Feller, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1992**, *104*, 251-258
- [140] M.P. Cooke, Jr. and R.K. Widener, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, *8*, 1381-1396
- [141] C.S. Marvel, H.W. Johnston, J.W. Meier, T.W. Mastin, J. Whitson and C.M. Himel, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, *6*, 914-918
- [142] C.G. Bashore, I.J. Samardjiev, J. Bordner, J.W. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, *11*, 3268-3272

## 9 Anhang

### 9.1 Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse

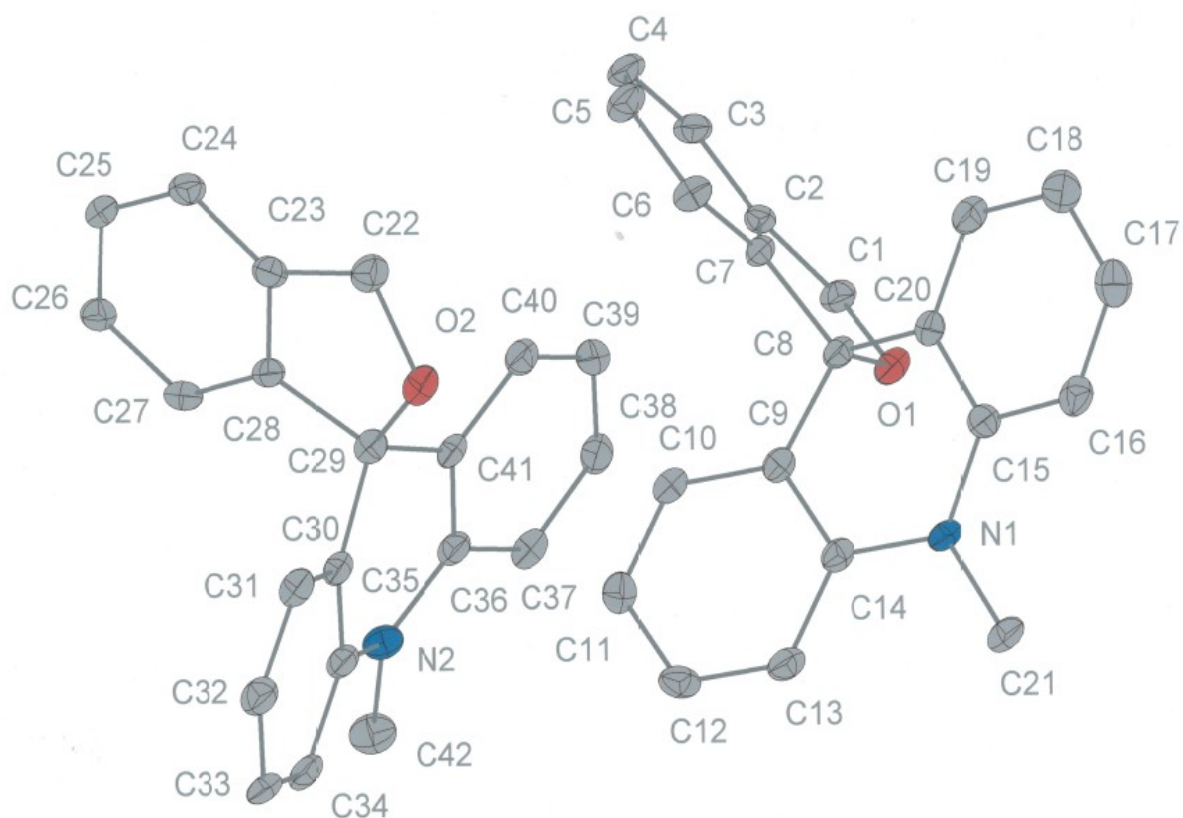
#### 9.1.1 Kristallstrukturanalyse des 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalans]



**Tabelle 1:** Crystal data and structure refinement for 10-Methylspiro[acridan-9,1'-phthalan]

Identification code	d: \x-data\rask1		
Empirical formula	C21 H17 N O		
Formula weight	299.36		
Temperature	100 (2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Triclinic, P -1		
Unit cell dimensions	a = 10.6126 (8) Å	alpha = 77.350 (5) deg.	
	b = 12.2913 (8) Å	beta = 72.823 (5) deg.	
	c = 12.6248 (8) Å	gamma = 72.784 (5) deg.	
Volume	1487.16 (18) Å^3		
Z, Calculated density	4, 1.337 Mg/m^3		
Absorption coefficient	0.082 mm^-1		
F (000)	632		
Crystal size	0.40 x 0.24 x 0.12 mm		
Theta range for data collection	3.41 to 26.00 deg.		

Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 15
Reflection collected / unique	5683 / 5683 [R (int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.00	97.4 %
Absorption correction	Empirical (SHELXA)
Max. and min. transmission	0.9902 and 0.9680
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5683 / 0 / 551
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.879
Final R indices [ I > 2sigma (I) ]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0696
R indices (all data)	R1 = 0.0757, wR2 = 0.0767
Largest diff. peak and hole	0.210 and -0.198 e. Å <sup>-3</sup>



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, Alina Raskosova, die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der zulässigen und angegebenen Mittel angefertigt zu haben.

Berlin, den 19. Dezember 2013

---

Unterschrift